

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.Y. n° 28.996

N° 1.452.942

Classification internationale :

C 08 g

**Composition à base de résine époxy et son procédé d'utilisation.**

Société dite : TILE COUNCIL OF AMERICA, INC. résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 20 août 1965, à 16^h 8^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 8 août 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 38 du 16 septembre 1966.)

(5 demandes de brevets déposées aux États-Unis d'Amérique au nom de M. Ernest E. WELLER la 1^{re} le 21 août 1964, sous le n° 391.319; la 2^e le 23 octobre 1964, sous le n° 406.142; la 3^e le 19 mars 1965, sous le n° 441.360; les 4^e et 5^e le 6 juillet 1965, sous les n°s 469.885 et 469.915.)

La présente invention concerne des compositions à base de résine époxy ayant une résistance chimique améliorée et des compositions de polyépoxydes pouvant être résinifiées à la température ambiante et présentant une résistance à l'attaque chimique, ainsi que des procédés de production de ces compositions et des procédés pour les utiliser.

L'invention concerne des compositions de résine époxy ayant une résistance chimique améliorée qui sont compatibles avec l'eau et des compositions de polyépoxydes qui produisent une résine dure faisant prise en présence d'eau et qui présentent une résistance à l'attaque chimique, des procédés de préparation de ces compositions et des procédés pour les utiliser.

L'invention a en particulier pour objet des compositions adhésives unitaires perfectionnées contenant des résines époxy et des agents de durcissement aminés qui peuvent être rendues capables d'agir par simple addition d'un liquide à ces compositions, et qui produisent une résine dure ayant subi la prise qui présente une résistance à l'attaque chimique, des procédés de préparation de ces compositions et des procédés pour les utiliser.

Il est bien connu que l'utilisation des résines époxy pour de nombreuses applications est dictée par la résistance de ces résines, lorsqu'elles ont fait prise, à une grande variété de milieux de corrosion sévère, par exemple des milieux chimiques. On sait que l'utilisation de compositions de résines époxy pour de nombreuses applications est suggérée par l'aptitude de ces matières, lorsqu'elles ont subi la prise, à résister à la détérioration par un grand nombre de milieux très corrosifs, par exemple des milieux chimiques, et à former des liaisons adhésives résistantes avec différentes surfaces de matériaux. Les compositions de résines époxy qui ont subi la

prise thermique montrent une grande résistance aux milieux corrosifs sous lesquels leur tenue est bonne. Les compositions de résines époxy qui sont soumises à la prise à des températures élevées montrent une grande résistance aux milieux corrosifs dans lesquels elles ont une bonne tenue. Souvent, des circonstances, y compris le goût et l'aptitude, suggèrent d'employer une matière se durcissant à la température ambiante dans des milieux contenant des agents chimiques.

Les polymères de résines époxy ayant subi la prise à la température ambiante sont généralement formés en mettant en contact un monomère de résine époxy ou un prépolymère d'une telle résine et un agent de durcissement aminé liquide. Les deux constituants de base sont mélangés intimement et la réticulation et la polymérisation qui se produisent donnent un produit ayant les propriétés définies ci-dessus. Des circonstances, parmi lesquelles le goût et la commodité, dictent l'emploi d'une matière se durcissant à la température ambiante dans des milieux contenant des agents chimiques. Toutefois, il est bien connu que la résistance de résines époxy ayant subi la prise à la température ambiante à certains milieux chimiques est faible et, dans de nombreux cas, totalement insatisfaisante, et que, par conséquent, ces substances ne sont ordinairement pas utilisées là où elles sont susceptibles de subir l'attaque chimique.

Certaines substances de type aminé sont utilisées dans l'industrie comme agents de prise à la température ambiante pour les polyépoxydes, par exemple les polyéthers de glycidyle des polyphénols disponibles dans le commerce. Les produits traités avec ces agents de prise aminés tendent, toutefois, à être sujets à l'attaque par les milieux chimiques, notamment les acides organiques. Le manque de

résistance à l'attaque par les acides organiques est une propriété des époxydes traités avec les agents de prise dits de type aminé même lorsqu'on emploie des températures de prise élevées.

Dans un grand nombre de ces milieux contenant des agents chimiques, des conditions d'humidité prévalent fréquemment et sont difficiles à écarter. Les chercheurs connaissant bien la technologie des compositions de résines époxy ont exigé de façon constante que l'eau soit éliminée tant des constituants des compositions de résines époxy que de leurs aires d'utilisation. Il en a été ainsi parce que, jusqu'à présent, les compositions de résines époxy ne subissaient pas la prise avec dureté et avec une résistance mécanique intégrale lorsque ces compositions contenaient de l'eau ou lorsque la prise s'effectuait en présence d'eau. En outre, les compositions de résines époxy jusqu'à présent connues n'adhéraient pas dans une mesure satisfaisante aux surfaces mouillées ou aux surfaces recouvertes d'un film aqueux. Un autre inconvénient des compositions de résines époxy jusqu'à présent connues réside dans la difficulté d'éliminer ces compositions de surfaces auxquelles elles ont été appliquées ou des outils utilisés dans leur application. Lorsque ces compositions sont employées pour poser et jointoyer des carreaux, par exemple, on a dû utiliser des solvants organiques coûteux et nocifs pour éliminer la matière en excès de la surface des carreaux.

Un autre inconvénient résidait dans le fait que la résine et l'agent de durcissement devaient généralement être conservés séparés jusqu'au moment de l'utilisation, et que la manipulation et l'expédition de compositions liantes unitaires n'étaient pas possibles.

L'invention a pour objet de créer des compositions de résines polyépoxydes ayant une meilleure résistance à la détérioration lorsqu'elles sont exposées à des milieux chimiques, notamment des acides organiques.

L'invention crée :

Des compositions de résines polyépoxydes durcissables employant des agents de durcissement du type aminé qui, en faisant prise, forment des produits qui présentent une meilleure résistance à la détérioration par les acides organiques concentrés;

Des moyens permettant de rendre des compositions de résines époxydes faisant prise à la température ambiante capables de résister à l'attaque par les acides organiques;

Des moyens et des procédés nouveaux pour rendre des produits à base de résines polyépoxydes durcis avec des agents de prise du type aminé résistant à l'attaque par les acides organiques;

Des moyens et des procédés nouveaux pour provoquer la prise de produits à base de résines

polyépoxydes à la température ambiante de manière à améliorer la résistance du produit ayant subi la prise à l'attaque par des acides organiques;

Des compositions de résines polyépoxydes résistant aux acides organiques et pouvant subir la prise, qui montrent des vitesses de prise améliorées;

Des compositions de résines polyépoxydes résistant aux acides organiques qui, lorsqu'ils ont subi la prise, montrent des propriétés physiques améliorées au début du vieillissement;

Des compositions de résines polyépoxydes qui subissent la prise en présence d'eau et qui montrent une meilleure résistance à la détérioration lorsqu'elles sont exposées à des milieux chimiques, notamment des acides organiques;

Des moyens permettant de produire des compositions de résines époxydes subissant la prise à la température ambiante capables de faire prise en présence d'eau et résistant à l'attaque par les acides organiques;

Des compositions de résines époxydes ayant une meilleure résistance à l'altération lorsqu'elles sont exposées à des milieux chimiques, qui peuvent être mises en émulsion dans l'eau et qui peuvent être facilement retirées de l'eau;

Des compositions de résines polyépoxydes qui se durcissent en donnant des produits insolubles infusibles ayant une meilleure résistance à la détérioration lorsqu'ils sont exposés à des milieux chimiques, notamment des acides organiques, qui sont essentiellement exempts, pendant la prise, de propriétés nuisibles de relâchement et de fluage;

Des moyens et des procédés nouveaux pour effectuer la prise de compositions de résines polyépoxydes à la température ambiante, de manière à améliorer l'aptitude à la prise en présence d'eau et la résistance du produit ayant subi la prise à l'attaque par les acides organiques;

Des moyens et des procédés nouveaux pour lier et/ou pour enduire des surfaces qui sont mouillées afin d'effectuer des installations qui sont résistantes aux milieux chimiques;

Des compositions unitaires de résines polyépoxydes qui sont activées par addition d'un liquide;

Des compositions de résines polyépoxydes unitaires du type décrit qui sont capables de subir la prise pour montrer une meilleure résistance à la détérioration lorsqu'elles sont exposées à des milieux organiques, notamment des acides organiques;

Des moyens permettant de produire des compositions d'époxydes unitaires qui sont activées par l'addition d'un liquide et qui font prise ensuite pour montrer une meilleure résistance aux acides organiques;

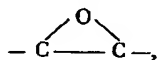
Des moyens et des procédés nouveaux pour

installer des matériaux de maçonnerie tels que des briques et des carreaux pour produire des installations qui sont résistantes aux milieux chimiques, notamment aux acides organiques;

Des moyens et des procédés nouveaux pour lier ou enduire des surfaces qui sont résistantes aux milieux chimiques.

Ces caractéristiques de l'invention, ainsi que d'autres, ressortent de la description détaillée qui suit.

Conformément à l'invention, les époxydes résineux qui peuvent être utilisés avec avantage, conformément à l'invention, comprennent les composés qui ont au moins deux groupements époxy, c'est-à-dire au moins deux groupements



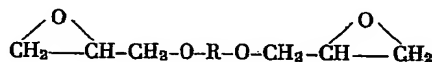
par molécule. Les polyépoxydes peuvent être saturés ou non saturés, cycloaliphatiques, aromatiques, hétérocycliques, ou de préférence aliphatiques, et ils peuvent être substitués, si on le désire, par des substituants tels que des atomes de chlore, des groupements hydroxyle, des radicaux éthers, etc. Ils peuvent également être monomères ou polymères. L'époxy peut être présent comme groupement terminal ou comme groupement intérieur.

Des exemples de polyépoxydes appropriés comprennent, entre autres, le diacétate des triglycérides époxydés tels que le trioléate de glycérine époxydé et le trilinoléate de glycérine époxydé, le dioléate de glycérine, le 1,4-bis(2,3-époxypropoxy)-benzène, le 1,3-bis(2,3-époxypropoxy)-benzène, l'éther de 4,4'-bis(2,3-époxypropoxy)-diphényle, le 1,8-bis(2,3-époxypropoxy)-octane, le 1,4-bis

(2,3-époxypropoxy)-cyclohexane, le 4,4'-bis(2-hydroxy-3,4-époxybutoxy) diphényldiméthylméthane, le 1,3-bis(4,5-époxy-pentaoxy)-5-chlorobenzène, le 1,4-bis(3,4-époxybutoxy)-2-chloro-cyclohexane, le 1,3-bis(2-hydroxy-3,4-époxybutoxy)-benzène et le 1,4-bis(2-hydroxy-4,5-époxy-pentaoxy)-benzène.

D'autres exemples comprennent les époxypolyéthers des polyphénols obtenus en faisant réagir un polyphénol avec un époxyde contenant un halogène en milieu alcalin. Les polyphénols qui peuvent être utilisés à cette fin comprennent, entre autres, le résorcinol, le catéchol, l'hydroquinone, le méthyl résorcinol ou les phénols polynucléaires, tels que le 2,2-bis(4-hydroxyphényl)-propane (bisphénol-A), le 2,2-bis(4-hydroxyphényl)-butane, la 4,4'-dihydroxybenzophénone, le bis(4-hydroxyphényl)-éthane, le 2,2-bis(4-hydroxyphényl)-pentane et le 1,5-dihydroxynaphtalène. Les époxydes halogénés peuvent, en outre, être illustrés par le 3-chloro-1,2-époxybutane, le 3-bromo-1,3-époxyhexane, le 3-chloro-1,2-époxyoctane, etc.

Les polyépoxydes préférés de ce type sont les polyéthers de glycidyle des diphénoles obtenus par ce procédé à partir des diphénoles et de l'épichlorhydrine. Les produits monomères de ce type peuvent être représentés par la formule générale :



dans laquelle R représente un radical d'hydrocarbure divalent du diphenol. Les produits polymères ne représentent généralement pas une molécule unique, mais un mélange complexe de polyéthers de glycidyle de formule générale :



dans laquelle R est un radical hydrocarboné divalent du diphenol et n est un nombre entier de la série 0, 1, 2, 3, etc. Bien que, pour toute molécule unique du polyéther, n soit un nombre entier, le fait que le polyéther obtenu soit un mélange de composés a pour effet que la valeur déterminée de n est une moyenne qui n'est pas nécessairement égale à 0 ou à un nombre entier. Les polyéthers peuvent, dans certains cas, contenir une très petite quantité de matière avec l'un des deux radicaux glycidyle terminaux ou ces deux radicaux sous la forme hydratée.

Les polyéthers de glycidyle mentionnés ci-dessus des diphénoles peuvent être préparés en faisant réagir les proportions désirées du diphenol et de l'épichlorhydrine dans un milieu alcalin. L'alcalinité désirée est obtenue en ajoutant des substances basiques telles que l'hydroxyde de sodium ou de potassium, de préférence en excès

de la quantité stoechiométrique par rapport à l'épichlorhydrine. La réaction est de préférence effectuée à des températures choisies dans la gamme de 50 à 150 °C. Le chauffage est continué pendant plusieurs heures pour effectuer la réaction et le produit est ensuite lavé jusqu'à ce qu'il soit exempt de sel et de base.

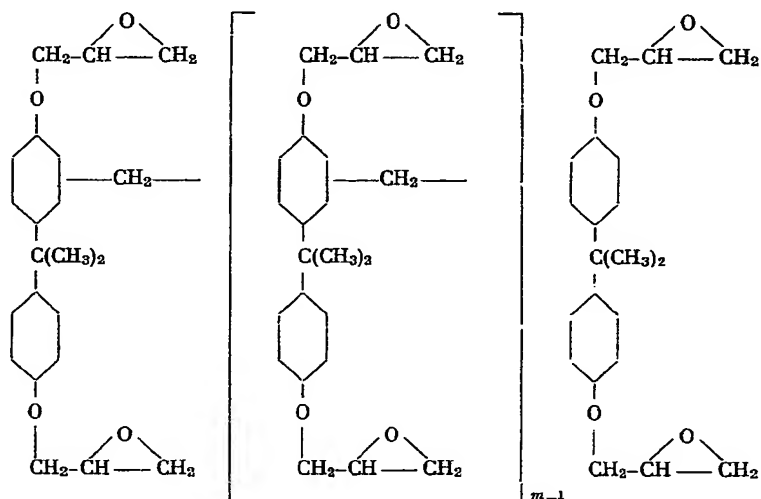
Ces résines époxy sont disponibles sous plusieurs formes qui varient d'un liquide visqueux à une résine solide. Les résines particulièrement appropriées sont celles qui sont liquides ou près de leur point de ramollissement à la température ambiante.

Les résines époxy typiques qui peuvent être employées sont les résines du type épichlorhydrine-bisphénol vendues dans le commerce sous les noms de « Epon Resins » (Shell Chemical Corporation), « Gen Epoxy » (General Mills), « DER Resins » (Dow Chemical Company), « Araldite » (Ciba), « ERL Resins » (Bakelite Corporation),

« Epi-Rez » (Jones Dabney) et « Epiphen » (The Borden Company).

Un autre groupe de polyépoxydes qui peuvent être employés comprend les éthers de glycidyle des résines « novalac », lesquelles résines sont obtenues en condensant un aldéhyde avec un poly-

phénol. Un membre typique de cette classe est la résine époxy formée à partir de la résine « novalac » formaldéhyde 2,2-bis(5-hydroxyphénol)-propane qui contient comme constituant essentiel la substance représentée par la formule :



dans laquelle m a une valeur d'au moins 1,0.

Un autre groupe de polyépoxydes comprend les polyéthers de glycidyle d'un polyphénol qui a deux groupements hydroxylés séparés par une chaîne aliphatique d'au moins 6 atomes de carbone qui est attachée par une liaison carbone-carbone à un atome du noyau des groupements hydroxylés. Les phénols appropriés utilisés pour la préparation de ces résines comprennent ceux qui sont obtenus en condensant le phénol avec un phénol ayant une chaîne latérale aliphatique ayant une ou plusieurs doubles liaisons oléfiniques disposées dans la chaîne afin que les atomes de séparation désirés soient présents entre deux groupements hydroxyphénols du polyphénol obtenu. Le cardanol, pouvant être obtenu d'une manière connue à partir de liquide de la coquille de noix d'acajou, est une source appropriée de phénols contenant une telle chaîne latérale.

Des exemples de polyépoxydes du type polymère comprennent les polyéthers polyépoxy polyhydroxyliques obtenus en faisant réagir, de préférence en milieu alcalin, un polyalcool ou un polyphénol avec un polyépoxyde tel que le produit de réaction du glycérol et du bis(2,3-époxypropyl)-éther, le produit de réaction du sorbitol et du bis(2,3-époxy-2-méthylpropyl)-éther, le produit de réaction du pentaérythritol et du 1,2-époxy-4,5-époxy-pentane, et le produit de réaction du bisphénol avec le bis(2,3-époxy-2-méthylpropyl)-éther, le produit de réaction du résorcinol et du bis(2,3-époxypropyl)-éther et le produit de réaction du catéchol et du bis(2,3-époxypropyl)-éther.

D'autres composés polyépoxydés comprennent les polymères et les copolymères des monomères époxydés possédant au moins une liaison éthylénique polymérisable. Lorsque ce type de monomère est polymérisé en l'absence essentielle de catalyseurs alcalins ou acides, par exemple en présence d'une source de chaleur, d'oxygène d'un composé peroxydé, de la lumière actinique, etc., ils subissent la polymérisation par addition au niveau de la liaison multiple en laissant le groupement époxy intact. Ces monomères peuvent être polymérisés avec eux-mêmes ou avec d'autres monomères éthyléniques non saturés, tels que le styrène, l'acétate de vinyle, le méthacrylonitrile, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le phtalate de diallyle, le phtalate de vinylallyle, l'adipate de divinyle, l'acétate de chlorallyle et le pimélate de vinylméthallyle. Des exemples illustrant ces polymères comprennent le poly(allyl-2,3-époxy-propyl-éther), le poly(2,3-époxypropyl-crotonate), le copolymère d'allyl-2,2-époxypropyl-éther et de styrène, le copolymère de méthallyl-3,4-époxybutyl-éther et de benzoate d'allyle, le poly(vinyl-2,3-époxypropyl-éther), le copolymère d'allylglycidyl-éther et d'acétate de vinyle, et le poly(4-glycidylloxystyrène).

Un autre groupe de polyépoxydes comprend les époxyesters des polyacides, tels que le phtalate de diglycidyle et l'adipate de diglycidyle, le tétrahydrophthalate de diglycidyle, le maléate de diglycidyle, etc.

Les membres particulièrement préférés du groupe

mentionné ci-dessus comprennent les polymères des éthers de 2-alcénylglycidyle ayant un poids moléculaire compris entre 300 et 1 000 et un équivalent d'époxy supérieur à 1,0 et, de préférence, compris entre 1,2 et 6,0.

D'autres polyépoxydes comprennent les polyépoxy-poly-éthers, tels que les éthers des alcools époxydés et des polyalcools du type obtenu en faisant réagir, de préférence en présence d'un composé à réaction acide, par exemple l'acide fluorhydrique, les polyalcools avec l'épichlorhydrine ou les dichlorhydrines, puis en effectuant la déshydrochloration du produit obtenu en présence d'un composé alcalin. Des exemples de polyalcools qui peuvent être utilisés à cette fin comprennent, entre autres, le 1,2,6-hexanetriol, le 1,5-pentanediol, le butylèneglycol, le glycérol, le sorbitol, le mannitol, le pentaérythritol, l'alcool polyallylique, l'alcool polyvinylique, le triméthylolpropane, le bis(4-hydroxycyclohexyl)-diméthylméthane, le 1,4-diméthylolbenzène, etc.; les éthers polyalcools tels que le triglycérol et le dipentaérythritol, les thioéthers polyhydroxyliques tels que le sulfure de 2,2'-dihydroxy-diéthyle et le sulfure de 2,2',2,3'-tétrahydroxydipropyle, les mercapto-alcools tels que l' α -monothioglycérol, l' α,α' -dithioglycérol, les esters partiels de polyalcools tels que la monostéarine, le monoacétate de pentaérythritol, etc., et les polyalcools halogénés tels que le monochlorure de pentaérythritol, le monochlorure de sorbitol, le monochlorure de glycérol, etc.

Les membres particulièrement préférés de ce groupe comprennent les polyéthers de glycidyle des polyalcools aliphatiques contenant de 2 à 10 atomes de carbone et ayant de 2 à 6 groupements hydroxyle et, mieux encore, les polyols d'alcanes contenant de 2 à 8 atomes de carbone et ayant de 2 à 6 groupes hydroxyles. Ces produits ont, de préférence, un équivalent d'époxy supérieur à 1,0, et on préfère encore davantage qu'ils aient un équivalent d'époxy compris entre 1,1 et 4 et un poids moléculaire compris entre 300 et 1 000.

L'invention crée des compositions de résine époxy ayant la résistance aux agents chimiques, les propriétés physiques et les propriétés de prise définies, qui contiennent une résine époxy, un agent de prise de résine époxy du type aminé et, en une quantité suffisante, un colloïde réactif de protection pour les grandes molécules de résine.

Suivant un autre de ses aspects, l'invention crée des compositions de résine époxy durcissables ayant les propriétés de prise définies ci-dessus qui, lorsqu'elles ont été soumises à la prise, montrent une résistance aux agents chimiques améliorée. Les compositions de résine époxy de l'invention contiennent des polymères et des monomères de résine époxy, des amines, des polyamines, un agent de prise de résine époxy amido-aminé et/ou poly-

amido-aminé et, en quantité suffisante, un colloïde réactif de protection pour les grandes molécules de résine.

On a trouvé que, lorsque des argiles minérales, qui montrent des propriétés d'échange basique importantes et, en particulier, celles qui montrent des propriétés d'échange basique relativement élevées et qui contiennent des cations remplaçables, sont incorporées dans une composition de polyépoxyde destinée à être durcie à la température ambiante et/ou en employant un agent de prise du type aminé, le produit polyépoxydé ayant subi la prise montre une résistance étonnamment élevée à l'attaque par des acides organiques concentrés. Par exemple, une composition contenant une résine polyépoxyde, un agent de prise du type aminé et une argile minérale colloïdale se durcit à la température ambiante en un produit montrant les propriétés habituellement associées aux revêtements adhésifs, etc., de résines polyépoxydes faisant prise à la chaleur. En outre, la composition ayant fait prise est utilisable aux endroits où on rencontre des milieux acides organiques, même de nature concentrée.

Plus particulièrement, on a trouvé que, lorsque des argiles minérales qui montrent des propriétés d'échange basique sensibles, et en particulier celles qui montrent des propriétés d'échange basique relativement élevées, et qui contiennent des cations remplaçables, sont incorporées dans une composition polyépoxydée employant un agent de durcissement amido-aminé et/ou polyamido-aminé, la composition de résine polyépoxyde fait prise de façon surprenante en présence d'eau et montre, lorsqu'elle a fait prise, une résistance étonnamment accrue à l'attaque par les acides organiques concentrés. Par exemple, une composition contenant une résine polyépoxyde, un agent de prise du type polyamido-aminé ou amido-aminé et une argile minérale colloïdale, se durcit à la température ambiante en présence d'eau pour former un produit montrant les propriétés habituellement associées aux revêtements, adhésifs, etc., à base de résine polyépoxyde faisant prise à la chaleur. En outre, la composition ayant fait prise peut être employée de façon surprenante aux endroits où des milieux acides organiques, même de nature concentrée, sont rencontrés.

Les argiles minérales ont la propriété de retenir par sorption certains cations et de les conserver dans un état permettant l'échange. Les cations échangeables courants sont le calcium, le magnésium et le sodium, y compris leurs mélanges. Le pH de la matière minérale donne une indication du cation échangeable qu'elle porte, un pH inférieur à 7 dénotant des cations d'hydrogène.

Les argiles minérales qui peuvent être employées conformément à l'invention sont celles qui montrent

des propriétés d'échange basique importantes, et qui contiennent des cations remplaçables tels que les métaux alcalins et alcalino-terreux, l'ammonium, y compris leurs mélanges. Les argiles minérales typiques comprennent la montmorillonite du type sodium, potassium, calcium, ammonium ainsi que d'autres bentonites, l'hectorite, la saponite, l'attapulgit, l'illite, la vermiculite et les zéolites. Ces minéraux, caractérisés par un réseau cristallin déséquilibré, ont des charges négatives qui sont normalement neutralisées par les cations inorganiques.

Les argiles minérales sont utilisées en une quantité d'au moins 15 % et, de préférence, d'au moins 50 % en poids par rapport au poids de la résine époxy.

Les capacités d'échange basique des diverses argiles minérales énumérées vont d'environ 15 à environ 150, en se basant sur les milliéquivalents de base échangeable par 100 g d'argile. Les minéraux montmorillonite et vermiculite ont de très grandes capacités d'échange basique, par exemple de 80 à 100 et, respectivement, de 100 à 150. L'attapulgit a une capacité d'échange basique relativement élevée, à savoir de 20 à 30. En général, les argiles minérales qui ont une grande capacité d'échange basique, c'est-à-dire d'au moins 20, sont très utiles dans la présente invention.

La nature de l'ion échangeable peut influencer les propriétés physiques de l'argile minérale et les caractéristiques d'absorption de l'eau et de gonflement à l'eau de plusieurs des minéraux mentionnés ci-dessus, par exemple les montmorillonites. Ceci peut être important pour de nombreuses applications.

Les argiles minérales les mieux appropriées et qu'on préfère utiliser conformément à l'invention sont les montmorillonites et les bentonites raffinées et essentiellement exemptes de produits contaminants et de grès, gonflantes et non gonflantes, du type occidental et méridional, l'attapulgit et la vermiculite. Des exemples typiques de matière préférées comprennent les montmorillonites du type sodium, calcium, ammonium et mixtes, les bentonites contenant des montmorillonites du type sodium, calcium et ammonium, les argiles contenant de l'attapulgit et celles qui contiennent de la vermiculite.

On a, en outre, trouvé que, lorsque des minéraux du type de la montmorillonite sont incorporés dans une composition polyépoxyde durcissable à la température ambiante et/ou dans une composition polyépoxyde employant un agent de prise du type aminé, le produit polyépoxydé ayant subi la prise montre une résistance étonnamment accrue à l'attaque par les acides organiques concentrés. Par exemple, une composition contenant une résine polyépoxyde, un agent de durcissement du

type aminé et une montmorillonite, se durcit à la température ambiante en donnant un produit qui montre les propriétés habituellement associées aux revêtements, films, adhésifs, etc., à base de résine polyépoxyde ayant subi la prise à une température élevée. En outre, la composition ayant subi la prise peut être utilisée de façon surprenante là où des milieux acides organiques, même de nature concentrée, peuvent être rencontrés.

Les minéraux du type de la montmorillonite sont des minéraux de la famille des argiles qu'on trouve à l'état naturel. Ces minéraux sont les principaux constituants des argiles du type bentonite, la source d'argile déterminant habituellement le pourcentage de montmorillonite présent. Les minéraux du type de la montmorillonite montrent une capacité d'échange ionique naturelle élevée et contiennent des cations capables d'un remplacement plus ou moins aisé.

La caractéristique de sorption des cations des montmorillonites et de retenue de ces cations dans un état permettant l'échange est une caractéristique de différenciation importante. Les cations échangeables courants normalement associés aux montmorillonites comprennent les métaux alcalins et alcalino-terreux et l'ammonium. Des exemples typiques de ces cations comprennent le calcium, le magnésium, le potassium, le sodium et l'ammonium et leurs mélanges. Le pH de la matière minérale est caractéristique du cation échangeable qu'elle porte.

Les montmorillonites minérales montrent également des caractéristiques variables d'adsorption de l'eau et de gonflement à l'eau qui sont en relation avec les cations échangeables présents dans l'argile.

On peut utiliser avec avantage, conformément à l'invention, les minéraux du type de la montmorillonite pouvant ou non gonfler ayant des bases organiques remplaçables telles que des métaux alcalins ou alcalino-terreux, par exemple, le sodium, le calcium, le potassium, l'ammonium, le magnésium, y compris leurs mélanges. Des exemples typiques de ces matières comprennent les argiles à la bentonite montrant des propriétés d'échange basique importantes et contenant des cations capables d'un remplacement plus ou moins aisé.

Les matières les plus avantageuses que l'on préfère sont les montmorillonites minérales capables ou non de gonfler et les bentonites de type occidental et méridional qui sont purifiées et sensiblement exemptes de produits contaminants et de grès. Les exemples de matières préférées sont les montmorillonites du type sodium, calcium et ammonium et les argiles bentonites contenant des montmorillonites du type sodium, calcium et ammonium.

On a, en outre, trouvé de façon inattendue qu'en remplaçant les cations échangeables présents dans

les argiles minérales décrites ici, par des cations d'ammonium, on obtient des vitesses de prise étonnamment élevées et une résistance physique précoce du système de polyépoxyde ayant subi la prise, en plus de la résistance mentionnée ci-dessus aux milieux acides organiques. Les avantages qui résultent de cette constatation sont désirables dans chaque application de revêtement, de pose de carreaux et de scellement.

Conformément à l'invention, une quantité de 10 à environ 100 % des cations échangeables présents dans les argiles minérales est échangée contre le cation d'ammonium, la quantité de cations échangeables échangée contre les cations d'ammonium étant généralement de 50 à environ 100 %.

Les argiles minérales d'ammonium sont utilisées en une quantité d'au moins 10 % en poids, par rapport au poids de résine époxy et, de préférence, en une quantité d'au moins 50 % en poids par rapport au poids d'époxyde présent.

Différents procédés peuvent être employés pour effectuer le remplacement. Le moyen le plus courant consiste simplement à ajouter de l'ammoniaque à une boue aqueuse de l'argile minérale de telle façon que l'ion ammonium se trouve en excès par rapport à la capacité d'échange cationique de l'argile minérale dans laquelle l'échange est désirable. L'élimination de la phase aqueuse et le broyage ou le séchage au tambour à la grosseur de particules désirées constitue la dernière opération avant l'emploi.

Un second procédé est l'échange direct de cations en faisant passer de l'ammoniac gazeux à travers l'argile minérale en poudre solide jusqu'à ce que l'échange soit terminé.

Conformément à l'invention, on a créé des compositions époxydes unitaires, pouvant être activées par l'addition d'un liquide, qui font ensuite prise pour montrer une résistance chimique améliorée. Les compositions de résine époxy unitaires de l'invention contiennent des polymères ou des monomères de résine époxy et un composé polyfonctionnel sous la forme de carbamate. Pour obtenir la résistance aux acides, on a ajouté aux compositions unitaires, en une quantité suffisante, un colloïde réactif de protection pour les grandes molécules de résine. On a trouvé de façon inattendue que, lorsque des argiles minérales qui montrent des propriétés d'échange basique importantes, et en particulier celles qui montrent des propriétés d'échange basique relativement élevées et qui contiennent des cations remplaçables, sont incorporées dans une composition polyépoxydée en employant une polyamine sous la forme carbamate comme agent de durcissement pouvant être activé par l'eau, la composition de résine polyépoxydée, lorsqu'elle est soumise à la prise, montre de

façon surprenante une résistance accrue à l'attaque par les acides organiques concentrés. L'invention, en plus d'apporter une amélioration à la résistance des systèmes de résine époxy ayant subi la prise à la température ambiante aux acides organiques, supprime les inconvénients des compositions de résines époxy livrées en deux composants et donne une composition adhésive unitaire.

Les carbamates de l'invention sont produits par la réaction de l'anhydride carbonique avec les composés polyaminés, comme le montre plus clairement la description détaillée qui suit. Les compositions unitaires sont activées par la décomposition du carbamate pour libérer de l'anhydride carbonique et l'amine libre, qui entre alors en réaction de réticulation avec la résine époxy. La décomposition du carbamate peut être effectuée par la chaleur, mais elle est effectuée de préférence par l'addition d'eau. Lorsqu'elles sont activées par l'eau, les compositions décrites ici font prise à la température ambiante, et il n'est pas nécessaire de chauffer pour effectuer la prise. L'addition d'eau, outre le fait qu'elle active la réaction de polymérisation, joue également le rôle de conférer de la fluidité aux compositions unitaires, notamment lorsque les compositions se trouvent sous la forme anhydre pulvérulente.

Les ingrédients des compositions unitaires peuvent être sous forme solide ou liquide, mais, dans la forme de réalisation préférée, tous les ingrédients se trouvent sous la forme pulvérulente sèche, de sorte que la composition est une poudre unitaire s'écoulant librement. Lorsqu'on désire des compositions entièrement pulvérulentes, on peut utiliser des accélérateurs pour favoriser la prise. Les substances particulièrement appropriées comme accélérateur et qu'on préfère employer sont les oxydes des métaux alcalino-terreux, tels que les oxydes de magnésium, de calcium, de baryum et de strontium. Lorsqu'on emploie des oxydes de métaux alcalins, ils se combinent avec l'anhydride carbonique dégagé par les carbamates pour former des carbonates de métaux alcalins. Certains des carbonates de métaux alcalins, par exemple le carbonate de magnésium, sont même capables de s'hydrater, en éliminant de la composition l'eau en excès qui n'est pas désirée pour éliminer les composés aminés des carbamates.

Comme composés de réticulation pour les compositions de résine époxy, les composés de type aminé et les amines polyfonctionnelles se sont montrés particulièrement utiles. On entend par amines polyfonctionnelles les composés organiques ayant au moins un atome d'azote et au moins deux hydrogènes d'amine actifs qui peuvent se trouver sur le même atome d'azote ou sur des atomes d'azote différents. Des mélanges pouvant subir la prise peuvent être formés à partir de compositions de

résines époxy et d'amines polyfonctionnelles à des températures choisies dans la gamme de 20 à 30 °C et même plus, si on le désire. Des températures supérieures à 20 °C peuvent être employées lorsque des vitesses de prise supérieures sont désirées ou pour toute autre fin. Toutefois, des températures supérieures à 250 °C ne sont pas préférées.

Ces mélanges pouvant subir la prise sont donc particulièrement utiles dans les applications où des températures élevées ne peuvent pas être employées pendant la prise.

Les amines polyfonctionnelles comprennent les amines primaires aliphatiques telles que l'éthylamine, l'isopropylamine, la n-butylamine, l'isobutylamine, la 2-éthylhexylamine, la monoéthanolamine, la monoisopropanolamine, la β -alanine, la cyclohexylamine, les amides, par exemple la formamide, l'acétamide, le propionamide, le n-butyramide, le stéaramide, etc., les amines primaires aromatiques tels que l'aniline, l' α -méthylbenzylamine, etc., les amines primaires hétérocycliques telles que la N-aminoéthyl-morpholine, la N-amino-propyl morpholine; les polyamines aliphatiques telles que l'éthylène-diamine, la diéthylène-triamine, la triéthylène-tétramine, la tétraéthylène-pentamine, les polyéthylène-polyamines, la propylène-diamine, la dipropylène-triamine, les polypropylène-polyamines, les butylène-diamines, les pentylène-diamines, les hexylène-diamines, les octylène-diamines, les nonylène-diamines, les décylène-diamines, la diméthylurée, le 1,3-diamino-2-propanol, la 3,3'-imino-bis(propylamine), la guanidine, etc.; les polyamines aromatiques telles que les phénylène-diamines ortho, méta et para, la 1,4-naphtalène-diamine, la 1,4-anthradiamine, la 3,3'-biphényl-diamine, la xylylène-diamine, la 3,4-biphénylamine, la 3,4-toluène-diamine, l' α,α' -biparatoluidine, la p,p'-méthylène-dianiline, la 1-méthoxy-6-méthyl-phénylène-diamine, la p,p'-sulfonyldiamine, etc., et les polyamines hétérocycliques telles que la pipérazine, la 2,5-diméthylpipérazine, la mélamine, la 2,4-diamine-5-(aminométhyl)-pyridine, la 2,4,6-triaminopyrimidine, le 3,9-bis(aminoéthyl)-spirobi-m-dioxanne, etc.

D'autres amines polyfonctionnelles comprennent les polyamines de faible poids moléculaire qui sont des produits de condensation d'acides polycarboxyliques, en particulier les acides dicarboxyliques hydrocarbonés, avec les polyamines, en particulier les diamines telles que les diamines monomères déjà énumérées. Les polyamides typiques sont préparés conformément aux procédés de condensation connus à partir de l'acide adipique et de l'hexaméthylène-diamine, de l'acide dilinoléique et de l'éthylène-diamine, de l'acide téréphtalique et de la diéthylène-triamine, etc.

Les amido-amines produites par la réaction des polyamines du type décrit avec les acides mono-

carboxyliques ou les mélanges d'acides monocarboxyliques et polycarboxyliques, dans lesquels un excès stoechiométrique de la polyamine est utilisé, sont des agents de durcissement appropriés. Les amido-amines particulièrement appropriées et préférées sont celles qui ont des indices d'amine supérieurs à 400 (poids équivalent égal ou inférieur à 145).

D'autres exemples d'amines polyfonctionnelles comprennent les produits d'addition des polyamines, en particulier des diamines et des triamines, et des époxydes de faible poids moléculaire contenant de l'oxygène d'oxirane lié à des atomes de carbone voisins, par exemple l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, le dioxyde de butadiène, l'éther de diglycidyle, l'huile de soja époxydée, l'huile de carthame époxydée, etc., et les polyéthers de polyglycidyle des polyphénols. Les amines polyfonctionnelles particulièrement utiles sont les polyalcoylène-polyamines monohydroxyalcoyliques et polyhydroxyalcoyliques qui peuvent être préparées par la réaction d'addition des polyalcoylène-polyamines, de préférence l'éthylène-diamine, la propylène-diamine, la diéthylène-triamine, la dipropylène-triamine ou la triéthylène-tétramine, et les amines analogues, avec l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène. Cette réaction peut être conduite sous pression à des températures de 50 ou 55 °C jusqu'au point d'ébullition, en l'absence de solvants ou en présence d'eau et d'un alcool. Toutefois, la réaction est plus avantageusement effectuée à des températures inférieures à 40 °C et de préférence en dessous de 35 °C sans pression. Les amines ainsi produites comprennent la N-hydroxyéthyléthylène-diamine, la N,N'-bis(hydroxyéthyl)-éthylène-diamine, la N-bis(hydroxyéthyl)-diéthylène-triamine, la N,N-bis(hydroxyéthyl)-diéthylène-triamine, la N,N''-bis(hydroxyéthyl)-diéthylène-triamine, la N-hydroxypropyldiéthylène-triamine, la N,N-bis(hydroxypropyl)-diéthylène-triamine, la N,N''-bis(hydroxypropyl)-diéthylène-triamine, la N-hydroxyéthylpropylène-diamine, la N-hydroxypropylpropylène-diamine, la N-hydroxyéthyl dipropylène-triamine, la N,N-bis(hydroxyéthyl)-dipropylène-triamine, la N,N-bis(hydroxyéthyl)-dipropylène-triamine, la tris(hydroxyéthyl)-triéthylène-tétramine et les amines analogues. D'autres produits d'addition d'époxyde et de polyamines particulièrement utiles peuvent être préparés par des procédés connus, par la réaction d'addition de polyéthers de polyglycidyle de diphénols et des polyamines, en particulier les polyalcoylène-polyamines. Les substances particulièrement importantes dans la formation de ces produits d'addition d'époxyde et de polyamines sont les diéthers de diglycidyle des diphénols, tels que, par exemple, les isomères des dihydroxy-diphényl-méthane seuls ou mélangés et les dihydroxydiphényldiméthylpropanes seuls ou mé-

langés. Des mélanges de polyéthers de diglycidyle de diphénols, dans lesquels prédominent les diéthers de diglycidyle de diphénols, peuvent être préparés en faisant réagir l'épichlorhydrine avec un diphénol en utilisant un excès molaire d'épichlorhydrine par rapport à la quantité molaire théorique désirée. Des fractions essentiellement pures de diéthers de glycidyle peuvent, ensuite, être obtenues par distillation fractionnée sous pression réduite, par exemple. A titre d'illustration, l'amine polyfonctionnelle ou le produit d'addition d'époxyde et de polyamine lui-même peut être préparé en mélangeant le polyéther de diglycidyle d'un diphénol avec une polyalcoylène-diamine, telle que la diéthylène-triamine, la dipropylène-triamine, etc., en portant le mélange à une température élevée jusqu'à environ 200 °C et en le maintenant à cette température pendant une période d'environ quatre à cinq heures. A titre de variante, par exemple, des amines polyfonctionnelles ou des produits d'addition d'époxyde et de polyamine peuvent être préparés en ajoutant un éther de diglycidyle d'un diphénol à une polyalcoylène-polyamine en une période de temps de l'ordre de trois à quatre heures, tout en maintenant le mélange réactionnel à une température élevée, par exemple jusqu'à environ 200 °C, puis en ajoutant un diphénol.

D'autres amines polyfonctionnelles comprennent les produits d'addition de faible poids moléculaire d'une polyamine, de préférence une polyalcoylène-polyamine du type de celles énumérées ci-dessus et un composé contenant le groupement vinyle. Des composés typiques contenant le groupement vinyle comprennent l'éthylène, le propylène, le 1-butène, l'isobutène, l'acroléine, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile, le styrène et les composés analogues. Ces amines polyfonctionnelles ou produits d'addition de vinyle et de polyamines peuvent être préparés conformément à des procédés connus en faisant réagir une polyamine et un composé contenant le groupement vinyle dans diverses proportions à une température choisie dans la gamme de 20 à 100 °C et en éliminant les matières n'ayant pas réagi et les matières de bas point d'ébullition par distillation sous vide.

D'autres amines polyfonctionnelles ayant un total d'au moins deux atomes d'hydrogène d'amine actifs dans la molécule peuvent être avantageusement employées dans les compositions d'époxydes de l'invention. Par exemple, les amines polyfonctionnelles sous forme de mélanges de p,p'-méthylène-dianiline et de métaphénylène-diamine ou d'autres mélanges de deux ou plusieurs amines polyfonctionnelles peuvent être utilisés. Des résines particulièrement précieuses préparées conformément à l'invention peuvent être obtenues à partir

des compositions d'époxyde de l'invention et d'amines polyfonctionnelles qui ont des points de fusion ou des gammes de points de fusion en dessous d'environ 150 °C.

D'autres agents de prise pouvant être employés conformément à l'invention comprennent les polyamines, les polyamides, les amido-amines, les polyamido-amines et les mélanges de ces substances. Les polyamines, les amido-amines et les polyamido-amines sont des produits de condensation d'acides monocarboxyliques, d'acides polycarboxyliques ou de mélanges d'acides monocarboxyliques et polycarboxyliques avec des polyamines en excès stoechiométrique, de sorte que de la polyamine n'ayant pas réagi se trouve dans le produit final. Dans le cas où il reste de l'amine non combinée, la solubilité dans l'eau est perdue et les produits ne possèdent pas l'aptitude désirée à durcir un polymère d'époxyde.

Les polyamines qui peuvent être utilisées seules comme agent de prise, ou comme matière première pour produire des polyamides, les amino-amines ou les polyamido-amines, contiennent deux ou plus de deux atomes d'azote d'amine. Il convient particulièrement d'employer les polyamines contenant des azotes primaires qui répondent aux formules :



dans lesquelles R est un radical d'hydrocarbure et n est un nombre entier ayant une valeur d'au moins 2. Ces polyamines doivent avoir un poids moléculaire d'au moins 60.

Lorsqu'on désire des compositions qui soient à la fois capables de faire prise avec l'eau et nettoyables à l'eau, les agents de prise du type amido-amine, polyamido-amine et polyamine décrits ici doivent être employés. Des compositions contenant l'agent de prise du type polyamine seul, bien qu'elles puissent faire prise avec l'eau, ne peuvent pas être nettoyées à l'eau.

Des exemples de polyamines qui peuvent être utilisées comprennent l'éthylène-diamine, la propylène-diamine, la diéthylène-triamine, la dipropylène-triamine, la triéthylène-tétramine, la tripropylène-tétramine, la tétraéthylène-pentamine, la tétrapropylène-pentamine et les mélanges de ces amines. On peut également mentionner les polyamines alcoylées supérieures répondant aux formules données ci-dessus, par exemple les alcoyl-polyamines dans lesquelles le groupement alcoyle est un radical butyle, hexyle, octyle, etc. Le radical d'hydrocarbure R fixé aux atomes d'azote d'amine peut avoir jusqu'à 50 atomes de carbone, ou même plus. Toutefois, de préférence, le radical d'hydrocarbure a moins d'environ 30 atomes de carbone.

Les composés particulièrement préférés sont des polyamines qui ont une valeur de n inférieure à 4,

ou des polyamines dans lesquelles le poids moléculaire de R est supérieur à environ 90. On a trouvé que, lorsqu'on utilise des polyamines dans lesquelles n est un nombre entier inférieur à 4, ou R a un poids moléculaire inférieur à 90, on n'obtient pas une action de durcissement satisfaisante. On suppose que ceci est dû en partie à la réaction de ces polyamines de faible poids moléculaire avec des acides carboxyliques pour former des composés ayant un point de fusion élevé, ces composés nécessitant des températures de réaction élevées, par exemple au-dessus de la température de décomposition des polyamines, pour effectuer la fusion qui précède la réaction d'amidation. Les mêmes problèmes sont rencontrés lorsque, par exemple, on emploie un acide carboxylique de faible masse moléculaire. Un autre inconvénient rencontré lorsqu'on utilise des polyamines et des acides carboxyliques de faible poids moléculaire est que les produits de réaction obtenus sont insolubles dans les polymères d'époxydes et, par conséquent, ne sont pas aptes à se comporter comme des agents de durcissement.

Les acides carboxyliques qui conviennent pour la réaction avec les polyamines décrites ci-dessus pour produire les agents de durcissement d'époxydes du type amido-amine et/ou polyamido-amine de l'invention peuvent être représentés par la formule $R(COOH)_n$ dans laquelle R est un radical d'hydrocarbure qui peut être saturé ou non, aliphatique, cycloaliphatique ou hétérocyclique, et n est un nombre entier de valeur inférieure à 1. Parmi les acides carboxyliques appropriés, on peut mentionner les acides monocarboxyliques gras insaturés à chaîne droite tels que l'acide oléique, linoléique, linolénique ou les mélanges de ces acides, et les acides dicarboxyliques tels que l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide nonane-dicarboxylique et les éléments supérieurs de cette série, y compris leurs mélanges. On peut mentionner également les acides dicarboxyliques insaturés à chaîne droite tels que l'acide citraconique, l'acide mésaconique et l'acide itaconique et l'ester aliphatique des acides gras monocarboxyliques tels que le linoléate de méthyle, l'oléate d'éthyle et leurs mélanges. Des substances particulièrement appropriées pour être utilisées dans la préparation des polyamido-amines sont les acides dits résiniques. Ces acides peuvent être classés parmi les acides diterpéniques, un constituant majeur étant l'acide abiétique. Lorsque ces acides diterpéniques sont dimérisés, il en résulte un acide dicarboxylique. Les acides diterpéniques particulièrement utiles sont ceux qui, en étant dimérisés, ont une masse moléculaire d'environ 300 à 900 et, de préférence, entre 500 et 600 environ.

Les agents de durcissement d'époxydes polyamido-

aminés qui peuvent être utilisés de façon avantageuse conformément à l'invention peuvent être introduits en dissolvant l'acide carboxylique et la polyamine dans un solvant organique approprié dans lequel la polyamine et l'acide carboxylique sont solubles. La quantité de polyamine est en excès par rapport à la quantité stoechiométrique désirée pour réagir avec l'acide carboxylique. La quantité de polyamine en excès est de préférence d'au moins environ 5 %, et elle peut être comprise entre environ 5 et 100 %, ou même plus, par rapport à l'acide carboxylique. Le solvant employé n'est pas critique car, après le mélange, le solvant est de préférence éliminé, par exemple par évaporation. Le résidu restant après l'élimination du solvant est ensuite chauffé à une température d'environ 100 à 200 °C en prenant des précautions pour que la température employée soit inférieure à la température de décomposition de la polyamine utilisée. La durée de chauffage doit être d'au moins environ une demi-heure, ou comprise entre environ une et vingt-cinq heures, et elle est de préférence comprise entre environ une et seize heures. Bien que le solvant soit de préférence éliminé avant le chauffage, il y a lieu de remarquer que le solvant peut également être éliminé après le chauffage.

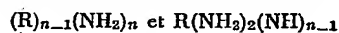
Les groupements amino ($-NH_2$) réactifs disponibles dans les agents de durcissement du type amido-amine et polyamido-amine, c'est-à-dire l'excès de groupements amine n'ayant pas réagi une fois terminée la réaction de formation d'amido-amines et de polyamido-amines particulières, doit être mesuré en déterminant l'indice d'amine ou le poids réactif équivalent du composé. L'indice d'amine est une mesure du nombre de milligrammes de KOH équivalent au groupe amine libre dans un échantillon de 1 g et, inversement, le poids équivalent est le poids de substance contenant un poids équivalent de 1 g de groupements amino.

Les agents de durcissement du type amido-amine et polyamido-amine employés conformément à l'invention doivent avoir un indice d'amine d'au moins environ 250 (poids équivalent inférieur à 225), la valeur la plus avantageuse et préférée étant d'au moins 400 (poids équivalent inférieur à environ 140).

Pour former la composition de résine époxy de l'invention, on mélange une quantité suffisante des agents de durcissement décrits ci-dessus avec la résine époxy pour assurer l'obtention d'un bon durcissement de la résine. La quantité d'agent de durcissement mélangée avec la résine époxy est susceptible de varier légèrement. En général, elle varie d'environ 5 à 200 % en poids par rapport au poids de résine époxy et elle est de préférence d'environ 50 à 100 % en poids de la résine époxy. Les agents de durcissement qui peuvent être utilisés conformément à l'invention sont sous la forme carbamate d'un composé aminé polyfonc-

tionnel. Les carbamates sont préparés par la réaction d'une amine, d'une polyamine ou d'un composé du type polyamine anhydre, avec l'anhydride carbonique. L'expression « amines polyfonctionnelles » utilisée ici désigne des composés organiques ayant au moins un atome d'azote et au moins deux atomes d'hydrogène d'amine actifs qui peuvent se trouver sur le même atome d'azote ou sur des azotes différents. Les composés du type polyamine utilisés ici sont des composés poly-amido, amido et poly-amino. Des mélanges durcissables peuvent être formés à partir de compositions de résine époxy et d'amines polyfonctionnelles à des températures choisies dans la gamme de 20 à 30 °C et même plus, si on le désire. Des températures supérieures à 20 °C peuvent être employées lorsque des vitesses de prise plus élevées sont désirées ou pour une tout autre fin. Toutefois, on ne préfère pas les températures supérieures à 250 °C.

Les polyamines qu'il convient d'utiliser dans la préparation des durcisseurs au carbamate de l'invention contiennent 2 ou plus de 2 azotes d'amine et correspondent aux formules :



dans lesquelles n est un nombre entier ayant une valeur d'au moins 2.

Les composés aminés polyfonctionnels qui peuvent être utilisés avec avantage conformément à l'invention pour la préparation de l'agent de durcissement au carbamate sont les amines primaires aliphatiques telles que l'éthylamine, l'isopropylamine, la n-butyl-amine, l'isobutylamine, la 2-éthylhexylamine, la monoéthanolamine, la monoisopropanolamine, la β -alanine, la cyclohexylamine, les amides tels que le formamide, l'acétamide, le propionamide, le n-butyramide, le stéaramide, etc., les amines primaires aromatiques telles que l'aniline, l' α -méthylbenzylamine, etc., les amines primaires hétérocycliques telles que la N-aminoéthylmorpholine, la N-aminopropylmorpholine, les polyamines aliphatiques telles que l'éthylène-diamine, la diéthylène-triamine, la triéthylène-tétramine, la tétraéthylène-pentamine, les polyéthylène-polyamines, la propylène-diamine, la dipropylène-triamine, les polypropylène-polyamines, le butylène-diamines, les pentylène-diamines, les hexylène-diamines, les octylène-diamines, les nonylène-diamines, les décylène-diamines, la diméthylurée, le 1,3-diamino-2-propanol, la 3,3'-imino-bis-(propyl-amine), la guanidine, etc., les polyamines aromatiques, telles que les phénylène-diamines ortho, méta et para, la 1,4-naphtalène-diamine, la 1,4-anthradiamine, la 3,3'-biphénylamine, la xylylène-diamine, la 3,4-biphénylamine, la 3,4-toluène-diamine, l' α,α' -biparatoluidine, la p,p'-méthylène-dianiline, la 1-méthoxy-6-méthylmétaphénylène-diamine, la p,p'-sulfonyldiamine, etc., et les polyamines hétérocy-

cliques telles que la pipérazine, la 2,5-diméthylpipérazine, la mélamine, la 2,4-diamine-5-(amino-méthyl)-pyridine, la 2,4,6-triaminopyrimidine, le 3,9-bis(aminoéthyl)apiribi-métadioxane, etc.

Les autres polyamines comprennent les polyamines de faible poids moléculaire qui sont les produits de condensation d'acides polycarboxyliques, en particulier des acides dicarboxyliques hydrocarbonés, avec les polyamines, en particulier les diamines, telles que les diamines monomères énumérées ci-dessus. Les polyamides typiques sont préparés conformément aux procédés de condensation connus à partir de l'acide adipique et de l'hexaméthylène-diamine, de l'acide dilinoléique et de l'éthylène-diamine, de l'acide téréphtalique et de la diéthylène-triamine, etc.

Les amido-amines produites par la réaction de polyamines du type décrit avec des acides monocarboxyliques ou des mélanges d'acides monocarboxyliques et d'acides polycarboxyliques, dans lesquels un excès stoechiométrique de la polyamine est utilisé, sont des agents de durcissement appropriés. Les amido-amines particulièrement appropriées et préférées sont celles qui ont des indices d'amine excédant 400 (poids équivalent de 145 ou moins).

D'autres exemples de polyamines comprennent les produits d'addition de polyamines, en particulier de diamines et de triamines, et d'époxydes de faible poids moléculaire contenant de l'oxygène d'oxirane lié à des atomes de carbone voisins, par exemple l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, le dioxyde de butadiène, l'éther de diglycidyle, l'huile de soja époxydée, l'huile de carthame époxydée, etc., et les polyéthers de polyglycidyle des polyphénols. Les polyamines particulièrement utiles sont les polyalcoylène-polyamines monohydroxy-alcoylées et polyhydroxyalcoylées qui peuvent être préparées par la réaction d'addition de polyalcoylène-polyamines, de préférence l'éthylène-diamine, la propylène-diamine, la diéthylène-triamine, la dipropylène-triamine, ou la triéthylène-tétramine, et les amines analogues, avec l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène. Cette réaction peut être conduite sous pression à des températures de 50 ou 55 °C jusqu'au point d'ébullition en l'absence de solvants ou en présence d'eau et d'un alcool. Toutefois, la réaction est plus avantageusement effectuée à des températures en dessous de 40 °C et, de préférence, en dessous de 35 °C sans pression. Les amines ainsi produites comprennent la N-hydroxyéthyléthylène-diamine, la N,N'-bis(hydroxyéthyl)-éthylène-diamine, la N-bis(hydroxyéthyl)-diéthylène-triamine, la N,N-bis(hydroxyéthyl)-diéthylène-triamine, la N,N''-bis(hydroxyéthyl)-diéthylène-triamine, la N-hydroxypropyldiéthylène-triamine, la N,N-bis(hydroxypropyl)-diéthylène-triamine, la N,N''-bis(hydroxypropyl)-

diéthylène-triamine, la N-hydroxyéthylpropylène-diamine, la N-hydroxypropylpropylène-diamine, la N-hydroxyéthylpropylène-triamine, la N,N-bis(hydroxyéthyl)-dipropylène-triamine, la N,N-bis(hydroxyéthyl)-dipropylène-triamine, la tris(hydroxyéthyl)-triéthylène-tétramine, etc. D'autres produits d'addition d'époxyde et de polyamine particulièrement utiles peuvent être préparés par des procédés connus par la réaction d'addition de polyéthers de diglycidyle de diphénols et de polyamines, en particulier les polyalcoylène-polyamines. Les composés particulièrement importants dans la formation de ces produits d'addition d'époxyde et de polyamine sont les diéthers de diglycidyle de diphénols, tels que, par exemple, les isomères des dihydroxydiphénylméthanés, seuls ou en mélanges et les dihydroxydiphényldiméthylpropanes seuls ou en mélanges. Des mélanges de polyéthers de diglycidyle de diphénols contenant une quantité prédominante de diéthers de diglycidyle de diphénols peuvent être préparés en faisant réagir l'épichlorhydrine avec un diphénol, en utilisant un excès molaire d'épichlorhydrine par rapport à la quantité molaire théorique requise. Des fractions essentiellement pures des diéthers de diglycidyle peuvent, ensuite, être obtenues par distillation fractionnée sous pression réduite par exemple. A titre d'illustration, la polyamine ou le produit d'addition d'époxyde et de polyamine lui-même peut être préparé en mélangeant le polyéther de diglycidyle d'un diphénol avec une polyalcoylène-diamine telle que la diéthylène-triamine, la dipropylène-triamine et les amines analogues, en portant le mélange à une température élevée jusqu'à environ 200 °C et en le maintenant à cette température élevée pendant une période de quatre à cinq heures. A titre de variante, par exemple, des polyamines ou des produits d'addition d'époxyde et de polyamine peuvent être préparés en ajoutant un diéther de diglycidyle d'un diphénol à une polyalcoylène-polyamine en une période de l'ordre de trois à quatre heures, tout en maintenant le mélange réactionnel à une température élevée, par exemple jusqu'à environ 200 °C, puis en ajoutant un diphénol.

D'autres polyamines comprennent les produits d'addition de faible poids moléculaire d'une polyamine, de préférence une polyalcoylène-polyamine telle que celles énumérées ci-dessus et un composé contenant le groupement vinylique. Des composés vinyliques typiques sont, par exemple, l'éthylène, le propylène, le 1-butène, l'isobutène, l'acroléine, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile, le styrène, etc. Ces polyamines ou produits d'addition de composés vinyliques et de polyamines peuvent être préparés par des procédés connus en faisant réagir une polyamine et un composé contenant le groupement vinylique dans diverses proportions à une température

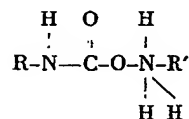
choisie dans la gamme de 20 à 100 °C et en éliminant les matières n'ayant pas réagi et les matières de bas point d'ébullition par distillation sous vide.

D'autres amines polyfonctionnelles ayant un total d'au moins deux atomes d'hydrogène d'amine actifs dans la molécule peuvent être utilisés avantageusement à cette fin. Par exemple, on peut employer comme amines polyfonctionnelles des mélanges de p,p'-méthylène-dianiline et de méta-phénylène-diamine ou d'autres mélanges de deux ou plusieurs amines polyfonctionnelles.

Les carbamates sont formés par réaction d'anhydride carbonique sec sur les composés polyaminés anhydres définis ci-dessus. Dans sa forme la plus simple, la réaction peut être effectuée en faisant barboter de l'anhydride carbonique à travers l'amine liquide ou le composé aminé liquide anhydre. On utilise généralement un excès d'anhydride carbonique. La fin de la réaction est atteinte lorsque la réaction exothermique initiale cesse et lorsque la température commence à tomber. Les produits se séparent généralement sous forme de solides cristallins ou de liquides huileux qui peuvent se cristalliser au repos.

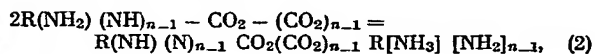
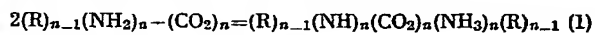
Les carbamates se décomposent dans l'eau pour libérer de l'anhydride carbonique gazeux et l'amine, l'amide ou l'amido-amine liquide. L'anhydride carbonique peut également être éliminé par chauffage, en laissant la polyamine liquide. On doit toutefois prendre des précautions pour empêcher la dégradation de l'amine, par suite de la chaleur excessive.

Pour la détermination de masses moléculaires des carbamates, on peut employer un chauffage modéré sous vide. Par d'autres méthodes analytiques disponibles, par exemple par des titrages à l'acide du carbamate décomposé dans l'eau, on trouve comme structure représentative la formule suivante :



dans laquelle R et R' sont semblables ou différents et sont choisis dans la classe comprenant l'hydrogène, les hydrocarbures aliphatiques, les amines, les polyamines, les polyamides et les amidoamines comme défini ci-dessus, un seul des radicaux R ou R' pouvant, toutefois, être un hydrogène.

On donne ci-après des exemples typiques de réactions qui peuvent être utilisées pour former des carbamates à partir de polyamines :



Dans les équations (1) et (2), n est un nombre entier ayant une valeur d'au moins 2 et R peut représenter des hydrocarbures, des amines, des polyamines, des amides, des polyamides ou des amido-amines aliphatiques du type défini ci-dessus.

Par l'addition de chaleur ou d'un liquide tel que de l'eau, la réaction devient réversible.

Les carbamates peuvent être préparés par réaction d'anhydride carbonique solide anhydre sur des amines ou des composés aminés anhydres.

Un procédé préféré consiste à ajouter un excès d'anhydride carbonique solide broyé anhydre à l'amine ou au composé aminé avec un bon brassage mécanique et la volatilisation de l'excès d'anhydride carbonique. D'excellents produits prêts pour l'emballage ou la préparation de mélanges peuvent être obtenus par un tel procédé. La basse température de préparation semble être une caractéristique désirable, car la chaleur de réaction est rapidement dissipée.

Pour fabriquer les compositions de résine époxy de l'invention, si on le désire, les résines époxy peuvent être mélangées avec d'autres résines telles que des résines polystyrène, des résines polyester, etc., pour augmenter la flexibilité de la composition durcie ou à d'autres fins.

Divers types de pigments et de charges inertes peuvent aussi être incorporés dans les compositions époxy. Comme exemples de ces charges, on peut mentionner le blanc fixe, le talc, la pyrophyllite, la terre de diatomées, l'aérogel de silice, le sable finement divisé et d'autres matières inertes analogues. Ces charges sont de préférence dans un état de fine division et ont de grandes étendues de surface.

Des matières colorantes peuvent être ajoutées aux compositions, si on le désire. Les matières colorantes comprennent les colorants organiques et inorganiques. Comme exemples, on peut mentionner le dioxyde de titane et le noir de carbone. Toutefois, les matières colorantes doivent être choisies de manière à être inertes vis-à-vis des résines époxy et des autres ingrédients à la température atmosphérique car, autrement, ceci pourrait provoquer une mauvaise stabilité au stockage et affecter également la conservation du pouvoir adhésif.

On peut également incorporer dans la composition conforme à l'invention, si on le désire, un lubrifiant tel que des huiles siliconées, un gel de silicone, des gels de pétrole, etc. Comme exemple d'huile siliconée, on peut mentionner l'organosiloxane, liquide disponible sous le nom de « Silicone Liquid » n° 81069. Tous les gels de silicone disponibles dans le commerce qui sont vendus sous une grande variété de marques et de noms peuvent être utilisés.

Les compositions de résine époxy de l'invention

ont, en outre, les avantages qu'elles peuvent subir la prise à la température ambiante, qu'elles sont flexibles lorsqu'elles ont subi la prise et qu'elles montrent une résistance aux variations de température modérées. Ce qui est le plus surprenant et le plus important est que les compositions de résines époxy de l'invention, lorsqu'elles ont subi la prise, montrent une résistance aux acides remarquables, y compris la résistance aux acides organiques concentrés.

Lorsqu'on prépare des compositions de résines époxy conformes à l'invention, on peut, si on le désire, ajouter un grand nombre de modificateurs résineux aux systèmes de résines époxy décrits ici. Parmi ces substances, on peut mentionner les résines phénoliques telles que les résines aniline-formaldéhyde, les résines d'urée, les résines d'urée formaldéhyde, les résines de mélamine, telles que les résines mélamine-formaldéhyde, les résines polyesters, telles que celles produites à partir des polyacides et des alcools polyhydroxyliques, et qui peuvent contenir des groupements carboxyle libres et/ou des groupements hydroxyle aliphatiques capables de réagir avec les résines époxy, les résines vinyliques telles que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, etc., les résines isocyanate (polyuréthanes), caractérisées par le radical $-N-C-O$ extrêmement réactif qui est capable de réagir avec les groupements hydroxyle présents dans la chaîne de résine époxy, dont des exemples typiques sont les diisocyanates monomères tels que le diisocyanate de tolylène, le 4,4'-diisocyanate de diphenylméthane et le 4,4'-diisocyanate de 3,3'-butylolène, les résines fluorocarbonées, telles que le polytétrafluoroéthylène, le polytrifluoromonochloroéthylène, etc., et les résines siliconées. L'addition de ces modificateurs résineux est bien connue dans ce domaine. Les modificateurs résineux peuvent varier d'environ 1 à environ 100 % ou même plus, en poids, par rapport au poids de la résine époxy.

Un modificateur particulièrement approprié pour l'invention est la résine polystyrène, et ce modificateur résineux est préféré. La résine polystyrène doit varier d'environ 10 à 50 % et, de préférence, d'environ 20 à 40 %, en poids, par rapport au poids de la résine époxy. On a trouvé que la résine polystyrène favorise considérablement la flexibilité des liaisons produites avec les compositions de résine époxy décrites ci-dessus.

Pour préparer les compositions de résine époxy de l'invention, on mélange la quantité suffisante des agents de durcissement décrits avec la résine époxy pour assurer l'obtention d'un durcissement correct de la résine. La quantité d'agent de prise de type aminé devant être utilisée varie dans une large gamme. De bonnes prises sont obtenues en faisant réagir le polyépoxyde avec au moins 0,8 équivalent de l'agent de prise de type aminé.

L'expression « quantité équivalente » utilisée ici en ce qui concerne la quantité d'agent de prise de type aminé désigne la quantité d'agent nécessaire pour fournir un atome d'hydrogène amino-substitué pour chaque groupement époxy dans le polyépoxyde devant être soumis à la prise. Pour obtenir les meilleurs résultats, l'agent de prise de type aminé doit être employé en une quantité représentant au moins un équivalent chimique, et de préférence dans un rapport équivalent de 1 : 1 à 1,5 : 1.

L'invention est illustrée par les exemples suivants, donnés à titre non limitatif.

Exemple 1. — Cet exemple illustre l'amélioration de la résistance aux acides organiques offerte par une composition de résine époxyde durcie à la température ambiante par un agent de prise amido-aminé lorsque de la montmorillonite du type sodium est incorporée dans la composition.

On prépara la composition de résine époxy suivante, en utilisant les proportions d'ingrédients mentionnées :

| | |
|------------------------------------|---------|
| Résine époxy..... | 15,0 % |
| Résine polystyrène..... | 6,2 % |
| Gel de pétrole..... | 0,7 % |
| Éther de phénylglycidyle..... | 1,4 % |
| Bisphénol A..... | 0,3 % |
| Silice (particules de 0,297 mm)... | 65,0 % |
| Agent de prise amido-aminé..... | 8,9 % |
| Diéthylène-triamine..... | 0,3 % |
| Carbone..... | 0,1 % |
| Aérogel de silice..... | 2,1 % |
| | 100,0 % |

La résine époxy utilisée dans cet exemple était un liquide ayant une viscosité de 100 à 160 poises à 25 °C et un poids équivalent d'époxyde de 180 à 195. Elle fut vendue sous le nom de « Epon 828 ». L'agent de prise amido-aminé utilisé dans cet

exemple avait un poids équivalent de 135 et fut vendu sous le nom de « EM-308 ».

On utilisa dans cet exemple comme argile une bentonite blanche à forte teneur en gel contenant environ 80 à 85 % de montmorillonite de type sodium, le pH pour 10 % de solides étant compris entre 9 et 10. Elle fut vendue dans le commerce sous le nom de « Bentolite H ».

L'argile bentonite contenant de la montmorillonite et la composition de résine époxy mentionnées ci-dessus furent utilisées pour préparer les compositions suivantes :

| | Parties en poids |
|------------------------------------|------------------|
| A. Composition de résine époxy.... | 100 |
| Bentonite sodium..... | 5 |
| B. Composition de résine époxy.... | 100 |
| Bentonite sodium..... | 10 |

La composition A contenait environ 4 parties en poids de montmorillonite sodium pour chaque fois 15 parties en poids de résine époxy et la composition B contenait environ 8 parties en poids de montmorillonite sodium pour chaque fois 15 parties en poids de résine époxy.

Après avoir mélangé intimement, on coula des cylindres de 2,54 × 2,54 cm des compositions A et B de même qu'à partir de la composition de résine époxy utilisée dans la préparation de A et B. On laissa tous les cylindres faire prise pendant quatorze jours à la température ambiante. Chacun des cylindres ayant subi la prise fut ensuite pesé et des échantillons de chaque composition furent immergés dans des récipients séparés contenant les solutions suivantes : acide acétique à 10 %, acide acétique à 30 %, acide lactique à 20 %.

Après immersion dans les solutions décrites ci-dessus pendant vingt-huit jours, les échantillons d'essai furent retirés, lavés à l'eau, puis pesés de nouveau et on nota les résultats suivants :

Variation de poids après vingt-huit jours d'immersion (°).

| | Composition A | Composition B | Composition de résine époxy |
|----------------------------|---------------|---------------|--|
| | % | % | |
| Acide acétique à 10 %..... | + 6,4 | + 7,4 | - 18,7 % (échantillon gonflé) |
| Acide acétique à 30 %..... | + 17,2 | + 15,9 | Gonflement et rupture, pas de mesure possible |
| Acide lactique à 20 %..... | + 9,0 | + 6,6 | Gonflement et rupture, pas de mesure possible |

Tous les échantillons de compositions A et B furent intacts, sans aucun signe de gonflement ni de rupture.

Exemple 2. — On utilisa dans cet exemple une

composition de résine époxy préparée comme à l'exemple 1.

10 parties en poids d'argile bentonite contenant de la montmorillonite sodium décrite à l'exemple 1

furent ajoutées à 100 parties en poids de composition de résine époxy et mélangées intimement avec celle-ci de manière à donner une composition contenant environ 8 parties en poids de montmorillonite sodium pour 15 parties en poids de résine époxy.

La composition de résine époxy et les compositions modifiées à la montmorillonite furent ensuite coulées en cylindres de 2,54 × 2,54 cm et soumises à la prise pendant quatorze jours à la température ambiante.

Des cylindres durcis de chacune des compositions furent placés dans des fioles d'Erlenmeyer contenant de l'acide acétique à 50 %. Les fioles furent équipées de condenseurs à reflux et l'acide acétique fut ensuite porté à sa température d'ébullition et maintenu à cette température pendant 1,5 heure.

Pendant leur immersion dans l'acide acétique bouillant, on observa que les cylindres de résine époxy non modifiés ayant subi la prise gonflaient et se rompaient en s'écaillant éventuellement, tandis que les échantillons de polyépoxyde contenant de la montmorillonite ne montraient pas de gonflement ni de rupture ou de formation d'écaillures pendant toute la période de l'essai.

Exemple 3. — Cet exemple illustre l'utilisation de diverses argiles contenant différentes montmorillonites pour préparer des compositions de résine époxy qui sont résistantes à l'attaque par les acides organiques.

La composition de résine époxy décrite à l'exemple 1 fut utilisée dans cet exemple.

On prépara les compositions suivantes :

| | Parties en poids |
|---|------------------|
| A. Composition de résine époxy.. | 100 |
| Argile contenant de la montmorillonite..... | 10 |

Une argile bentonite italienne blanche donnant un gel de qualité supérieure, du type de la montmorillonite sodium, fut utilisée dans la composition. L'argile avait un pouvoir gonflant de 41 cm³ dans l'eau, un pH égal à 10, et contenait 85 % de montmorillonite.

| | Parties en poids |
|----------------------------------|------------------|
| B. Composition de résine époxy.. | 100 |
| Bentonite | 10 |

Une argile bentonite italienne blanche donnant un gel de qualité inférieure, du type de la montmorillonite calcium, fut utilisée dans cette composition. L'argile contenait 85 % de montmorillonite.

| | Parties en poids |
|----------------------------------|------------------|
| C. Composition de résine époxy.. | 100 |
| Bentonite | 10 |

On utilisa dans cette composition une argile bentonite grossière blanche contenant de la montmorillonite magnésium non gonflante, provenant du Colorado-Névéda. L'argile fut purifiée pour éliminer les matières étrangères et contenait environ 81 % de montmorillonite.

| | Parties en poids |
|----------------------------------|------------------|
| D. Composition de résine époxy.. | 100 |
| Bentonite..... | 10 |

La bentonite utilisée était une argile brute contenant de la montmorillonite magnésium dont on avait fait dériver la bentonite de la composition C.

| | Parties en poids |
|----------------------------------|------------------|
| E. Composition de résine époxy.. | 100 |
| Bentonite..... | 10 |

La bentonite utilisée pour cette composition était du type gonflant contenant 85 % de montmorillonite sodium. La montmorillonite employée dans cette composition avait un pH de 8,8 en suspension dans l'eau à 6 %.

| | Parties en poids |
|----------------------------------|------------------|
| F. Composition de résine époxy.. | 100 |
| Bentonite..... | 10 |

La bentonite utilisée dans cette composition était du type gonflant de grande pureté contenant de la montmorillonite sodium naturelle.

| | Parties en poids |
|----------------------------------|------------------|
| G. Composition de résine époxy.. | 100 |
| Bentonite..... | 10 |

L'argile bentonite utilisée dans cette composition était du type très colloïdal d'origine occidentale contenant un fort pourcentage de montmorillonite sodium.

H. Composition de résine époxy.

Les compositions A à H furent coulées en cylindres de 2,54 × 2,54 cm et furent soumises à la prise pendant sept jours à la température ambiante et pendant vingt-quatre heures à 80 °C.

Les cylindres ayant subi la prise furent ensuite pesés et immergés dans des solutions d'acide acétique à 30 %. Au bout de quatorze jours à la température ambiante, les échantillons furent séchés et pesés de nouveau et on mesura les changements de poids suivants :

| | |
|--------------------|----------------|
| Composition A..... | + 5,7 % |
| Composition B..... | + 6,7 % |
| Composition C..... | + 6,5 % |
| Composition D..... | + 4,2 % |
| Composition E..... | + 7,2 % |
| Composition F..... | + 6,9 % |
| Composition G..... | + 7,8 % |
| Composition H..... | Désintégration |

Exemple 4. — Cet exemple illustre l'utilisation de diverses argiles minérales contenant des cations montrant des capacités d'échange basique d'au moins 20 dans la préparation de compositions de résine polyépoxyde qui sont résistantes à l'attaque par les acides organiques.

La composition de résine époxy de l'exemple 1 fut utilisée dans cet exemple.

On prépara les compositions suivantes :

| | Parties en poids |
|----------------------------------|------------------|
| A. Composition de résine époxy.. | 100 |
| Argile minérale vermiculite.... | 10 |

De la vermiculite de qualité expansée broyée en fines particules fut utilisée dans cette composition.

| | Parties en poids |
|----------------------------------|------------------|
| B. Composition de résine époxy.. | 100 |
| Attapulгите..... | 10 |

L'attapulгите utilisée dans cette composition était en particules aciculaires de 0,12 micron ayant un pH de 7,5 à 7,9 et un pouvoir couvrant de 200 à 220 m²/g. Elle est vendue dans le commerce sous le nom de « Attagel 30 ».

| | Parties en poids |
|----------------------------------|------------------|
| C. Composition de résine époxy.. | 100 |
| Attapulгите..... | 10 |

L'attapulгите utilisée dans cette composition fut une attapulгите traitée constituée essentiellement par des piles d'aiguilles aciculaires; elle est vendue dans le commerce sous le nom de « Corragel ».

D. Composition de résine époxy.

Les compositions A à D furent coulées en cylindres de 2,54 × 2,54 cm et soumises à la prise pendant sept jours à la température ambiante.

Les cylindres ayant subi la prise furent, ensuite, pesés, immergés dans des solutions d'acide acétique à 50 % et traités à l'ébullition pendant une heure. Les échantillons préparés à partir de la composition D se désintégrèrent en moins de trente minutes. Les échantillons préparés à partir des compositions A à C furent retirés des solutions acides au bout d'une heure, laissés refroidir, lavés, séchés et, de nouveau, pesés. On n'observa pas de détérioration de l'un quelconque des échantillons préparés à partir des compositions A à C et on mesura les variations de poids suivantes :

| | |
|--------------------|---------|
| Composition A..... | + 3,3 % |
| Composition B..... | + 6,6 % |
| Composition C..... | + 5,8 % |

Exemple 5. — Cet exemple illustre l'utilisation de montmorillonite comme additif pour divers types de compositions de résine époxy qui avaient été préparées précédemment. Les compositions de résine époxy utilisées dans cet exemple furent des produits du commerce employant différents agents de prise du type aminé. La montmorillonite décrite à l'exemple 1 et vendue dans le commerce sous le nom de « Bentolite H » fut utilisée, dans cet exemple, pour préparer les compositions suivantes :

| | Parties en poids |
|--|------------------|
| A. Fraction de résine époxy (produit du commerce A)..... | 100 |
| Montmorillonite sodium..... | 10 |

Le produit du commerce A employait un agent de prise polyaminé aliphatique qui était absorbé sur une poudre de zéolithe. De l'eau fut utilisée pour activer la réaction de prise à la température ambiante.

| | Parties en poids |
|--|------------------|
| B. Fraction de résine époxy (produit du commerce B)..... | 100 |
| Montmorillonite sodium..... | 10 |

Le produit B du commerce employa un agent de prise polyamide qui fut ajouté à la fraction de résine époxy en vue du durcissement à la température ambiante.

| | Parties en poids |
|--|------------------|
| C. Fraction de résine époxy (produit du commerce C)..... | 100 |
| Montmorillonite sodium..... | 10 |

Le produit du commerce C employait un agent de prise amido-aminé aliphatique qui avait été ajouté à la fraction de résine époxy en vue du durcissement à la température ambiante.

| | Parties en poids |
|--|------------------|
| D. Fraction de résine époxy (produit du commerce D)..... | 100 |
| Montmorillonite sodium..... | 10 |

Le produit du commerce D employait un agent de prise au polysulfure d'amido-amine qui fut ajouté à la fraction de résine époxy en vue du durcissement à la température ambiante.

| | Parties en poids |
|--|------------------|
| E. Fraction de résine époxy (produit du commerce E)..... | 100 |
| Montmorillonite sodium..... | 10 |

Le produit du commerce E employait un agent de prise polyaminé aliphatique qui fut ajouté à la résine époxy en vue du durcissement à la température ambiante.

Les proportions d'activateur d'agent de prise de l'agent de prise employées dans la préparation de chacune des compositions définies ci-dessus furent établies suivant les directives du fabricant. Une série de cylindres de 2,54 × 2,54 cm fut coulée à partir des compositions A à E. Une autre série de cylindres de 2,54 × 2,54 cm fut coulée en utilisant chacun des produits du commerce décrits ci-dessus préparés suivant les directives du fabricant, mais

auxquels aucune montmorillonite n'avait été ajoutée.

Les cylindres coulés à partir des compositions A à E et les compositions correspondantes qui ne contenaient pas de montmorillonite furent soumis à la prise pendant quatorze jours à la température ambiante. Les cylindres furent, ensuite, pesés et immergés dans des solutions d'acide acétique à 30 % pendant quatorze jours. Après une immersion de quatorze jours, les échantillons furent retirés de la solution d'acide acétique, lavés à l'eau et pesés de nouveau. L'état observé des échantillons et les variations de poids mesurées sont résumés au tableau suivant :

| | Variation de poids | État de l'échantillon |
|----------------------------|--------------------|---|
| | % | |
| Produit du commerce A..... | + 19 | Échantillon rompu et mou ; une certaine augmentation de volume |
| Composition A..... | + 9 | Pas de changement d'état ni d'aspect |
| Produit du commerce B..... | + 10 | Surface ramollie et rompue |
| Composition B..... | + 4 | Pas de changement d'état ni d'aspect |
| Produit du commerce C..... | + 26 | Échantillon ramolli et rompu |
| Composition C..... | + 7 | Pas de changement d'état ni d'aspect |
| Produit du commerce D..... | + 11 | Échantillon ramolli et rompu |
| Composition D..... | + 7 | Pas de changement d'état ni d'aspect |
| Produit du commerce D..... | + 4 | Échantillon rompu |
| Composition D..... | + 5 | Pas de changement d'aspect |

Exemple 6. — Cet exemple illustre la résistance à l'attaque par divers acides organiques et minéraux de compositions de résines époxy contenant des montmorillonites. La composition de résine époxy de l'exemple 1 fut utilisée dans cet exemple.

On prépara les compositions suivantes :

| | Parties en poids |
|----------------------------------|------------------|
| A. Composition de résine époxy.. | 100 |
| Bentonite sodium..... | 15 |
| B. Composition de résine époxy.. | 100 |
| Bentonite sodium..... | 20 |
| C. Composition de résine époxy.. | 100 |
| Bentonite calcium..... | 15 |
| D. Composition de résine époxy.. | 100 |
| Bentonite calcium..... | 20 |

La bentonite sodium utilisée dans cet exemple était l'argile bentonite contenant de la montmorillonite décrite à l'exemple 1. La bentonite calcium était une bentonite blanche à faible teneur en gel ayant un pH, à 10 % de solides, de 6,8 à 7,0, et consistant en montmorillonite calcium dans une proportion d'environ 80 à 85 %. La bentonite calcium fut obtenue dans le commerce sous le nom de « Bentolite L ».

Des cylindres de 2,54 × 2,54 cm furent coulés à partir des compositions A à D et ces cylindres furent, ensuite, soumis à la prise pendant vingt-huit jours à la température ambiante. Après la prise, les échantillons de chaque composition furent pesés et immergés dans les compositions suivantes : acide chlorhydrique à 10 %, acide nitrique à 10 %, acide sulfurique à 10 %, acide acétique à 30 %, acide lactique à 30 %, acide citrique à 30 %, acide chloroacétique à 30 %, et acide formique à 30 %. Après immersion pendant trente-quatre jours, les échantillons furent retirés des solutions d'essai, lavés et pesés de nouveau. Les variations de poids déterminées sont données au tableau suivant :

(Voir tableau page suivante)

Tous les cylindres exposés pendant l'essai furent soumis à un examen visuel et on ne trouva pas d'altération notable telle que soufflure, gonflement, rupture ou ramollissement anormal.

Exemple 7. — Cet exemple illustre le fait que la prise à une température élevée des compositions de résine époxy en employant des agents de prise aminés n'affecte pas la résistance aux acides orga-

| Réactif | Composition A | Composition B | Composition C | Composition D |
|---------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | % | % | % | % |
| Acide chlorhydrique à 10 %..... | + 1,9 | - 2,8 | - 3,0 | - 0,0 |
| Acide nitrique à 10 %..... | + 5,0 | + 3,7 | - 2,5 | - 1,4 |
| Acide sulfurique à 10 %..... | - 2,0 | - 6,5 | - 1,0 | - 4,5 |
| Acide acétique à 30 %..... | + 14,9 | - 4,6 | - 11,8 | - 7,7 |
| Acide lactique à 30 %..... | - 7,5 | - 15,2 | - 4,5 | - 4,5 |
| Acide citrique à 30 %..... | + 2,0 | - 3,6 | - 4,9 | - 0,0 |

niques offerte par l'incorporation d'argiles minérales contenant des cations dans la composition. On prépara les compositions suivantes :

| | Parties en poids |
|------------------------------------|------------------|
| A. Résine époxy (« Epon 828 »).... | 100 |
| Amido-amine (« EM-308 »)..... | 50 |
| Silice..... | 300 |
| B. Résine époxy (« Epon 828 »).... | 100 |
| Amido-amine (« EM-308 »)..... | 50 |
| Silice..... | 300 |
| Bentonite sodium..... | 100 |

La bentonite sodium utilisée dans cette composition était une bentonite italienne blanche fortement gélifiable contenant environ 35 % de montmorillonite sodium et ayant un pouvoir gonflant de 44 cm³ dans l'eau et un pH égal à 10. Elle fut obtenue dans le commerce sous le nom de « Whitaker 2273 ».

| | Parties en poids |
|-------------------------------|------------------|
| C. Résine époxy..... | 100 |
| Éther de phénylglycidyle..... | 10 |
| « Épicure 874 »..... | 11 |
| Sable..... | 200 |
| D. Résine époxy..... | 100 |
| Éther de phénylglycidyle..... | 10 |
| « Épicure 874 »..... | 11 |
| Sable..... | 200 |
| Bentonite sodium..... | 66 |

La résine époxy utilisée dans les compositions C et D était une résine liquide ayant un poids équivalent d'époxyde de 235 à 255, une viscosité de 100 000 centipoises, vendue dans le commerce sous le nom de « Epirez 514 ». « Épicure 874 » est la marque déposée d'un agent de prise du type aminé ayant un poids équivalent d'environ 40 et une viscosité de 100 à 200 centipoises à 25 °C. La bentonite sodium utilisée dans la composition D contenait 85 % de montmorillonite et fut obtenue

dans le commerce sous le nom de « Baroid BL-46 ».

| | Parties en poids |
|--|------------------|
| E. Résine époxy..... | 100 |
| Triéthylène-tétramine..... | 10 |
| Sable..... | 300 |
| F. Résine époxy..... | 100 |
| Triéthylène-tétramine..... | 10 |
| Sable..... | 300 |
| Bentonite sodium (« Baroid BL-46 »)..... | 66 |

La résine époxy utilisée pour préparer les compositions E et F était une résine modifiée de faible viscosité ayant un indice d'époxy éq/100 g de 0,38, une viscosité de 500 centipoises à 25 °C, vendue dans le commerce sous le nom de « DP-312 ».

| | Parties en poids |
|------------------------------------|------------------|
| G. Composition de résine époxy.... | 100 |
| H. Composition de résine époxy.... | 100 |
| Attapulgate..... | 10 |
| I. Composition de résine époxy.... | 100 |
| Attapulgate..... | 10 |
| J. Composition de résine époxy.... | 100 |
| Attapulgate..... | 10 |

La composition de résine époxy de l'exemple 1 fut utilisée dans la préparation des compositions G à J de cet exemple.

L'attapulgate utilisée dans la composition H était un minéral en particules aciculaires d'une moyenne de 0,14 micron ayant un pH de 7,5 à 9,0 et un pouvoir couvrant de 200 à 220 m²/g. Elle fut obtenue dans le commerce sous le nom de « Attagel 20 ».

L'attapulgate utilisée dans la composition I était un minéral en particules aciculaires d'une moyenne de 0,12 micron ayant un pH de 7,5 à 9,0 et un pouvoir couvrant de 200 à 220 m²/g. Elle fut obtenue dans le commerce sous le nom de « Attagel 30 ».

L'attapulgate utilisée dans la composition J était une attapulgate traitée constituée essentielle-

ment par des entassements de particules aciculaires colloïdales vendue dans le commerce sous le nom de « Corragel ».

Les compositions A et J furent coulées en cylindres de $2,54 \times 2,54$ cm et en bandes de $2,54 \times 2,54 \times 0,635$ cm, puis soumises à la prise pendant vingt-quatre heures à 80°C . Après refroidissement pendant vingt-quatre heures à la température ambiante, les échantillons de cylindres et de bandes de chaque composition furent plongés dans une solution d'acide acétique à 50 % et portés à l'ébullition pendant une heure. Après la période d'immersion, on observa que les échantillons préparés à partir des compositions A, C, E et G s'étaient désintégrés, tandis que les échantillons préparés à partir des compositions B, D, F, H, I et J ne montraient pas de signes d'altération.

Exemple 8. — La composition de résine époxy de l'exemple 1 et l'argile bentonite contenant de la montmorillonite calcium décrite à l'exemple 5 furent utilisées dans cet exemple.

A chaque fois 100 parties en poids de la composition de résine époxy, on ajouta les quantités suivantes de bentonite calcium en préparant les compositions de cet exemple :

Parties en poids

- A. 1 partie en poids de bentonite calcium;
- B. 2 parties en poids de bentonite calcium;
- C. 3 parties en poids de bentonite calcium;
- D. 5 parties en poids de bentonite calcium;
- E. 7,5 parties en poids de bentonite calcium;
- F. 10 parties en poids de bentonite calcium;
- G. Pas d'additif.

Des cylindres de $2,54 \times 2,54$ cm furent coulés à partir des compositions A à G et on les abandonna à la prise pendant quatorze jours à la température ambiante. Les échantillons ayant subi la prise furent pesés, puis immergés dans une solution d'acide acétique à 30 %. Au bout de sept jours d'immersion, on trouva que les échantillons de la composition G étaient sérieusement détériorés. Les échantillons des compositions A, B et C étaient gonflés et rompus près des extrémités, et on remarqua également une certaine formation d'écailles. On détermina, pour les échantillons de la composition C, une augmentation de poids de 14,4 %. Les échantillons des compositions D, E et F furent trouvés dans un état correct, et on n'observa pas de gonflement ni de rupture. Des augmentations de poids de + 7,6 %, 6,1 % et 5,5 % furent mesurées sur les échantillons des compositions D, E et F, respectivement.

Exemple 9. — La composition de résine époxy de l'exemple 1 fut utilisée dans cet exemple.

Pour chaque fois 100 parties en poids de la composition de résine époxy, on ajouta les quantités suivantes d'attapulgites pour préparer les compositions de cet exemple :

Parties en poids

- A. 2 parties en poids d'attapulgite;
- B. 5 parties en poids d'attapulgite;
- C. 7,5 parties en poids d'attapulgite;
- D. 10 parties en poids d'attapulgite;
- E. Pas d'additif.

L'attapulgite minérale utilisée dans les compositions A à D était sous la forme de particules aciculaires d'une moyenne de 5,3 microns ayant un pH de 7,5 à 9,0 et une capacité d'échange cationique d'environ 20 à 25. Elle fut obtenue dans le commerce sous le nom de « Attacote ».

Des cylindres de $2,54 \times 2,54$ cm furent coulés à partir des compositions A à E et furent soumis à la prise pendant seize heures à 80°C . Les échantillons ayant subi la prise furent immergés dans des solutions d'acide acétique à 50 % qu'on porta à l'ébullition pendant une heure.

Les échantillons préparés à partir de la composition E se désintégrèrent en peu de temps. Les échantillons préparés à partir des compositions A à D furent retirés de la solution acide après une heure d'ébullition, refroidis, lavés et séchés. On nota que les échantillons préparés à partir des compositions A et B présentaient certaines marques de rupture et d'effilochage sur les bords et étaient légèrement gonflés. Les échantillons préparés à partir des compositions C et D se présentèrent dans un excellent état.

Une série analogue d'échantillons fut préparée en utilisant une attapulgite minérale vendue dans le commerce sous le nom de « Attasorb LVM ». Ce minéral avait des particules en forme d'aiguilles ayant une taille moyenne de 2,9 microns, un pH de 7,5 à 9,0 et une capacité d'échange cationique d'environ 25 à 30. Les portions de minéral ajoutées étaient les mêmes que celles utilisées pour préparer les compositions A à E. Les échantillons d'essai furent préparés comme ci-dessus et les résultats d'essai observés étaient analogues à ceux observés pour les compositions préparées ci-dessus avec l'attapulgite minérale vendue sous le nom de « Attacote ».

Exemple 10. — Cet exemple illustre la préparation d'une composition en deux parties de résine époxy résistant aux acides organiques, faisant prise à la température ambiante, dans laquelle la montmorillonite minérale est incorporée comme partie de la fraction d'agent de durcissement.

Fraction de résine :

| |
|--------------------------------------|
| 62 g de résine époxy (« Epon 828 »). |
| 28 g de résine polystyrène. |
| 6 g d'éther de phénylglycidyle. |
| 1,3 g de bisphénol A. |
| 5,0 g de gel de pétrole. |

102,3 g

Fraction de durcisseur :

| |
|------------------------------------|
| 37,3 g d'amido-amine (« HM-308 »). |
| 1,7 g de diéthylène-triamine. |
| 95,0 g de bentonite sodium. |

134,0 g

Les fractions de résine et d'agent de durcissement définies ci-dessus furent mélangées intimement ensemble et on moula des cylindres de 2,54 × 2,54 cm. Après avoir subi la prise pendant quatorze jours à la température ambiante, les échantillons de cylindres furent pesés et immergés dans une solution d'acide acétique à 30 %.

Les échantillons furent retirés de l'acide acétique après sept jours d'exposition, lavés et pesés de nouveau. On ne trouva pas d'altération et on mesura une augmentation de poids de 5 %.

Exemple 11. — Cet exemple illustre l'amélioration de la résistance aux acides organiques offerte par l'incorporation de montmorillonites minérales dans les compositions de polyépoxyde durcies à la température ambiante préparées à partir de diverses compositions de résine époxy et polyamine.

Les compositions suivantes furent utilisées dans cet exemple :

| | Parties en poids |
|--------------------------------------|------------------|
| A. Résine époxy..... | 50 |
| Triéthylène-tétramine..... | 6 |
| Silice (particules de 0,297 mm)..... | 196 |
| B. Résine époxy..... | 50 |
| Triéthylène-tétramine..... | 6 |
| Silice (0,297 mm)..... | 196 |
| Bentonite sodium..... | 25,2 |

La résine époxy utilisée dans les compositions A et B était un liquide ayant un poids équivalent de 180 à 200, une viscosité de 100 à 160 poises et fut obtenue dans le commerce sous le nom de « Epirez 510 ».

La bentonite sodium utilisée contenait 85 % de montmorillonite sodium, dont 75 à 90 % traversaient un tamis de 0,074 mm d'ouverture de maille, et fut obtenue sous le nom de « Volclay premium Gel Bentonite ».

Parties en poids

| | |
|--------------------------------------|-------|
| C. Résine époxy..... | 50 |
| Agent de prise amido-aminé.... | 17,5 |
| Silice (particules de 0,297 mm)..... | 236,2 |
| D. Résine époxy..... | 50 |
| Agent de prise amido-aminé.... | 17,5 |
| Silice (particules de 0,297 mm)..... | 236,2 |
| Bentonite sodium..... | 30,3 |

La résine époxy utilisée dans les compositions C et D était la même résine liquide que celle utilisée dans les compositions A et B. L'agent de prise amido-aminé utilisé dans les compositions C et D était une amido-amine modifiée ayant un poids équivalent d'environ 65, une viscosité de 500 à 900 centipoises, et fut obtenue dans le commerce sous le nom de « Epicure 872 ». On utilisa comme argile contenant de la montmorillonite la même que celle de la composition B.

Parties en poids

| | |
|--------------------------------|-------|
| E. Résine époxy..... | 50 |
| Agent de prise amido-aminé.... | 25 |
| Sable..... | 262,5 |
| F. Résine époxy..... | 50 |
| Agent de prise amido-aminé.... | 25 |
| Sable..... | 262,5 |
| Bentonite sodium..... | 33,7 |

La résine époxy utilisée dans les compositions E et F fut la même résine liquide que celle utilisée dans les compositions A, B, C et D. On utilisa, comme bentonite contenant de la montmorillonite, la même que celle des compositions B et D. L'agent de prise utilisé dans les compositions E et F était du type amido-aminé ayant un indice d'amine d'environ 450 à 500, un poids équivalent d'environ 100, une viscosité de 150 à 400 centipoises à 25 °C et fut obtenue dans le commerce sous le nom de « Epicure 855 ».

Parties en poids

| | |
|-----------------------|-------|
| G. Résine époxy..... | 50 |
| Agent de prise..... | 17,5 |
| Sable..... | 236,2 |
| H. Résine époxy..... | 50 |
| Agent de prise..... | 17,5 |
| Sable..... | 236,2 |
| Bentonite sodium..... | 30,3 |

La résine époxy utilisée dans les compositions G et H était une résine époxy liquide contenant un diluant ayant une très faible viscosité et vendue dans le commerce sous le nom de « Epirez 5085 ». L'agent de prise utilisé fut la même amido-amine modifiée (« Epicure 872 ») que celle utilisée et

décrite ci-dessus pour les compositions C et D. La bentonite sodium fut la même que celles des précédentes compositions de cet exemple.

| | Parties en poids |
|------------------------------------|------------------|
| I. Résine époxy « Epirez 5085 »... | 50 |
| Agent de prise..... | 25 |
| Sable..... | 262,5 |
| J. Résine époxy « Epirez 5085 »... | 50 |
| Agent de prise..... | 25 |
| Sable..... | 262,5 |
| Bentonite sodium..... | 33,7 |

La résine époxy et la bentonite sodium furent les mêmes que celles utilisées et décrites ci-dessus. L'agent de prise fut du type amido-aminé vendu dans le commerce sous le nom de « Epicure 855 » et décrit ci-dessus.

| | Parties en poids |
|--------------------------------|------------------|
| K. Résine époxy..... | 50 |
| Résine polystyrène..... | 21 |
| Éther de phénylglycidyle..... | 5 |
| Bisphénol A..... | 1,1 |
| Gel de pétrole..... | 4 |
| Agent de prise amido-aminé.... | 30,9 |
| Sable..... | 210 |
| Aérogel de silice..... | 3,2 |
| L. Résine époxy..... | 50 |
| Résine polystyrène..... | 21 |
| Éther de phénylglycidyle..... | 5 |
| Bisphénol A..... | 1,1 |
| Gel de pétrole..... | 4 |
| Agent de prise amido-aminé.... | 30,9 |
| Sable..... | 210 |
| Aérogel de silice..... | 3,2 |
| Bentonite sodium..... | 32,5 |

La résine époxy utilisée dans les compositions K et L était la résine « Epirez 510 » décrite ci-dessus. La bentonite sodium de l'exemple 1 fut utilisée dans la composition L. L'agent de prise amido-aminé utilisé dans les compositions K et L avait un indice d'amine de 440, un poids équivalent de 127, une viscosité de 100 à 500 centipoises et fut obtenu dans le commerce sous le nom de « ZL-555 ».

Les compositions A à L furent utilisées pour préparer des échantillons cylindriques de $2,54 \times 2,54$ cm qui furent soumis à la prise pendant quatorze jours à la température ambiante. Des échantillons de chaque composition furent, ensuite, immergés dans des solutions d'acide acétique à 30 %. Des échantillons préparés à partir des compositions A, C, E, G, I et K apparurent tous désintégrés en moins de quatorze jours d'immersion à la température ambiante, tandis qu'on n'observa pas d'attaque

visible après une immersion de vingt-huit jours à la température ambiante en ce qui concerne les échantillons préparés à partir des compositions B, D, F, H, J et L.

Exemple 12.— Cet exemple illustre que de minces tronçons de compositions de résine polyépoxyde ayant subi la prise dont la pellicule superficielle avait été enlevée possèdent une résistance améliorée aux acides organiques après incorporation de montmorillonite minérale dans la composition durcissable.

On prépara les compositions suivantes :

A. La résine époxy de l'exemple 1 fut utilisée dans cet exemple.

B. La composition de résine époxy et l'argile contenant de la montmorillonite sodium de l'exemple 1 furent utilisées dans la préparation de cette composition conformément aux proportions suivantes :

| | Parties en poids |
|---------------------------------|------------------|
| Composition de résine époxy.... | 100 |
| Bentonite sodium..... | 10 |

C. La composition de résine époxy décrite pour la composition K (résine époxy « Epirez 510 ») de l'exemple 11 fut employée dans cet exemple.

D. La composition de résine époxy décrite pour la composition K (résine époxy « Epirez 510 ») de l'exemple 11 fut utilisée dans cet exemple et fut mélangée avec la bentonite sodium décrite à l'exemple 1 dans les proportions suivantes :

| | Parties en poids |
|--|------------------|
| Composition de résine époxy (15 % de « Epirez 510 »)... | 100 |
| Bentonite sodium..... | 10 |

Les compositions A à D furent coulées en cylindres de $2,54 \times 2,54$ cm et soumises à la prise pendant quatorze jours à la température ambiante. Des disques de $3,175 \times 4,762$ mm furent découpés dans les cylindres de $2,54 \times 2,54$ cm ayant fait prise de chaque composition.

Les échantillons cylindriques et les disques furent, ensuite, immergés dans des solutions d'acide acétique à 50 % qui furent ensuite portées à l'ébullition pendant une heure. Les échantillons de cylindres et de disques des compositions A et C apparurent désintégrés en moins de quinze minutes après que l'acide acétique eut été porté à l'ébullition, tandis que les échantillons préparés à partir des compositions B et D semblèrent visiblement non affectés après immersion pendant une heure dans de l'acide acétique bouillant. On mesura un change-

ment de poids moyen de + 7 % pour les échantillons de la composition B et de \pm 16 % pour les échantillons de la composition D.

Les compositions de l'invention comportent la mise en contact d'une composition de résine époxy durcissable, c'est-à-dire une résine époxy et un agent de prise de résine époxy et, au moins, environ 15 % en poids et, de préférence, au moins environ 50 % en poids, par rapport au poids de la résine époxy, d'une argile minérale qui montre une capacité d'échange basique d'au moins environ 20 milliéquivalents de base échangeable par 100 g d'argile et contenant des cations tels que des métaux alcalins, alcalino-terreux, ammonium, y compris leurs mélanges.

Les compositions de l'invention comportent également la mise en contact d'une composition de résine époxy durcissable, c'est-à-dire une résine époxy et un agent de prise de résine époxy et, au moins, environ 20 % en poids et, de préférence, au moins, environ 50 % en poids, par rapport au poids de la résine époxy, d'une substance minérale du type de la montmorillonite. La gamme de travail typique pour une bonne résistance aux acides organiques à chaud doit être comprise entre environ 50 % et 125 % en poids de montmorillonite minérale par rapport au poids de résine époxy dans la composition.

Il ressort de façon évidente de ce qui précède que les compositions de résine époxy de l'invention peuvent se présenter sous la forme de compositions à une seule ou plusieurs parties.

Dans les compositions unitaires, la résine époxy et une forme stable appropriée d'un agent de durcissement aminé, par exemple du type décrit ci-dessous, sont mélangées intimement et, en vue de la prise, on ajoute un agent d'activation approprié tel que l'eau pour libérer l'agent de durcissement qui peut, ensuite, entrer librement en réaction de réticulation avec la résine époxy.

Dans les compositions à plusieurs parties, la résine époxy et l'agent de durcissement sont emballés séparément et mélangés seulement lorsque la prise de la résine est désirée. Dans certaines compositions à constituants multiples, des charges et d'autres additifs sont également emballés séparément.

Les résines époxy et/ou les agents de durcissement peuvent être des liquides ou des poudres s'écoulant librement. Lorsque la résine ou l'agent de durcissement est un liquide, et qu'on désire des compositions de poudres s'écoulant librement, le liquide ou l'agent de durcissement liquide peut être adsorbé sur un support inerte solide finement divisé approprié, par exemple de la silice finement divisée, un aérogel de silice et une substance analogue. Les argiles minérales de l'invention peuvent aussi agir comme des supports adsorbants

pour les formes liquides de résines époxy ou d'agents de durcissement lorsque des compositions entièrement pulvérulentes s'écoulant librement sont désirées.

Les argiles contenant des montmorillonites de l'invention agissent également comme des supports adsorbants pour les formes liquides de résines époxy ou d'agents de durcissement lorsque des compositions entièrement pulvérulentes s'écoulant librement sont désirées.

Sans tenir compte de ce que les compositions sont liquides ou solides, les argiles minérales peuvent être mélangées avec la fraction de résine, la fraction d'agent de durcissement ou les fractions de résine et d'agent de durcissement mélangées des compositions à plusieurs constituants, ou avec le mélange de résine et d'agent de durcissement représentant une composition unitaire.

De même, sans tenir compte de ce que les compositions sont liquides ou solides, les argiles contenant de la montmorillonite peuvent être mélangées avec la fraction de résine, la fraction d'agent de durcissement ou le mélange de ces fractions dans des compositions à constituants multiples, ou avec le mélange de résine et d'agent de durcissement formant une composition unitaire.

L'argile contenant le minéral doit être incorporée dans la composition de résine époxy avant le durcissement de telle façon qu'elle représente alors un constituant intégral du produit après la prise. Si cette condition est satisfaite, on peut avoir recours à un grand nombre de procédés et de moyens permettant d'introduire l'argile minérale.

De même, l'argile contenant de la montmorillonite doit être incorporée dans la composition de résine époxy avant le durcissement afin de former ensuite un constituant intégral du produit ayant subi la prise. Si cette condition est satisfaite, un grand nombre de procédés et de moyens permettant d'introduire la montmorillonite minérale dans le système peuvent être utilisés.

On donne ci-après des exemples de compositions époxy liantes contenant le sel d'ammonium des argiles minérales qui montrent des vitesses de prise améliorées.

Exemple 13. — Cet exemple illustre l'utilisation d'une bentonite contenant de la montmorillonite ammonium dans la préparation d'une résine polyépoxyde durcie à l'amine et résistant aux acides organiques.

La composition de résine époxy de l'exemple 1 fut utilisée dans cet exemple. A 100 parties en poids de la composition de résine époxy, on ajouta 10 parties en poids d'une argile bentonite contenant de la montmorillonite ammonium. La bentonite ammonium vendue sous le nom de « SFS-100 » était une poudre blanche non gonflante dont 98 % traversaient un tamis de 0,074 mm d'ouverture de

maille, ayant un pH de 8,5 et contenant de 80 à 85 % de montmorillonite minérale.

La composition préparée comme ci-dessus fut utilisée pour couler des cylindres de $2,54 \times 2,54$ cm qui furent ensuite soumis à la prise pendant quatorze jours à la température ambiante. Après la prise, des disques de 3,175 à 4,762 mm d'épaisseur furent découpés dans certains échantillons cylindriques et ces disques de même que les échantillons cylindriques restants furent plongés dans une solution d'acide acétique à 30 %. Après vingt-huit jours d'immersion, on observa que les échantillons étaient en excellente condition et on détermina une variation de poids de + 9 %.

Exemple 14. — On prépara la composition de résine époxyde suivante pour l'utiliser dans cet exemple.

Composition A.

| | |
|-------------------------|--------|
| Portion de résine : | % |
| Éther de glycidyle..... | 6,01 |
| Bisphénol A..... | 1,26 |
| Résine époxyde..... | 63,19 |
| Résine polystyrène..... | 26,62 |
| Gel de pétrole..... | 2,92 |
| | 100,00 |

Portion de durcisseur :

| | |
|---------------------------------|--------|
| Silice..... | 86,19 |
| Agent de prise amido-aminé..... | 11,40 |
| Diéthylène-triamine..... | 0,35 |
| Noir de carbone..... | 0,05 |
| Aérogel de silice..... | 2,01 |
| | 100,00 |

En vue de l'emploi, ces matières sont mélangées à raison de 1,0 partie en poids de la portion de résine pour 3,33 parties en poids de la portion de durcisseur. La résine est liquide et l'agent de durcissement est un liquide s'adsorbant sur une charge inerte et se présente sous la forme d'une poudre sèche. La résine époxy liquide et le durcisseur en poudre sèche réagissent par mélange et subissent la prise à la température ambiante.

La résine époxyde utilisée dans cette composition était l'éther de diglycidyle du bisphénol A ayant un indice d'époxyde de 185 à 195 et une viscosité de 100 à 160 poises à 25 °C. La résine époxyde est le produit de réaction de l'épichlorhydrine et du bisphénol A. La résine polystyrène était un hydrocarbure éthylénique modifié et était entièrement inerte. Le durcisseur amido-aminé fut préparé en faisant réagir de la résine liquide avec un excès de polyamine. L'amine est vendue dans le commerce par la « Thiokol Chemical Company » sous le nom de « EM-308 ». Le durcis-

seur amido-aminé avait un indice d'amine d'environ 425, un poids équivalent d'environ 135 à 138 et une viscosité de 2 à 5 poises à 25 °C.

A 100 parties en poids de la composition A définie ci-dessus, on ajouta 10 parties en poids d'une bentonite sodium vendue sous le nom de « Bentolite H ». La « Bentolite H » est une bentonite blanche fortement gélifiable ayant un pH de 9 à 10 à une teneur de solides de 10 % dans l'eau et contient environ 85 % de montmorillonite.

A partir de ce mélange d'époxy et de bentonite, on coula deux cubes de $5,08 \times 5,08 \times 5,08$ cm, plusieurs cylindres de $2,54 \times 2,54$ cm, deux barres de $2,54 \times 15,24 \times 0,63$ cm et une bande, pour le temps de prise, de 1,016 mm d'épaisseur à travers laquelle on tire un cône de laiton à une vitesse fixe pour montrer le temps relatif à la prise par la disparition d'une marque laissée par le cône de laiton.

Un second groupe d'échantillons fut préparé à partir du mélange d'époxy et de bentonite contenant 100 parties en poids de la composition A définie ci-dessus et 10 parties en poids d'une bentonite ammonium préparée à partir de bentonite sodium de la façon suivante :

Une boue fut préparée à partir de la bentonite sodium mentionnée ci-dessus et d'eau, cette boue contenant 10 parties en poids de bentonite dans 90 parties en poids d'eau. On ajouta de l'hydroxyde d'ammonium liquide jusqu'à un pH d'au moins 12,5. La boue fut agitée pendant environ une heure, filtrée, lavée à l'eau, puis placée dans une étuve à 105 °C pour la sécher. On trouve, en ajoutant de l'hydroxyde d'ammonium jusqu'à un pH d'environ 12,5, que sensiblement tous les cations échangeables sont échangés contre le cation ammonium, c'est-à-dire qu'environ 100 % des cations échangeables sont échangés. Le solide restant fut ensuite pulvérisé pour être utilisé dans cet exemple.

La bentonite ammonium obtenue avait un pH d'environ 8,6 à une concentration de 10 en solides dans l'eau. Le produit ne gonfle pas dans l'eau, contrairement à la bentonite sodium.

On obtint avec les échantillons décrits ci-dessus les résultats surprenants donnés ci-dessous :

| | Mélange d'époxy avec de la bentonite de sodium | Mélange d'époxy avec de la bentonite ammonium |
|---|--|---|
| Durée de prise (heures)..... | 25 | 18,4 |
| Résistance à la compression, kg/cm ² , 7 jours..... | 246,07 | 419,17 |
| Dureté Ames (48 heures)... | Non mesurable | 30,0 |

L'amélioration sensible de la résistance physique est un avantage permettant d'utiliser plus tôt les aires employant les systèmes époxy améliorés conformes à l'invention. On obtient ainsi une économie d'argent et de main-d'œuvre.

Les deux matières, éprouvées dans de l'acide acétique à 50 % à l'ébullition, eurent un comportement excellent montrant la grande résistance à l'attaque comme indiqué par un gain de poids de seulement 3,6 % et, respectivement 3,2 % pour les compositions de résine époxy contenant la bentonite sodium et la bentonite ammonium.

Exemple 15. — On utilisa dans cet exemple les argiles minérales suivantes :

a. Une bentonite colloïdale contenant environ 85 % de montmorillonite calcium ayant un pH de 7,4 vendue dans le commerce sous le nom de « Whittaker No. 2274 Colloidite »;

b. Une argile attapulgite ayant des particules aciculaires, un pH de 7,5 à 9,0 et une grosseur moyenne des particules de 0,12 micron; cette argile est vendue dans le commerce sous le nom de « Attagel 30 »;

c. Une bentonite sodium gonflante très gélifiable vendue dans le commerce sous le nom de « Black Hills Western Bentonite », en particules de 0,044 mm;

d. Une vermiculite de type expansé pulvérisée en particules d'au moins 0,074 mm, vendue dans le commerce sous le nom de « zonolite »;

e. Une bentonite calcium fortement purifiée contenant environ 85 % de montmorillonite calcium vendue dans le commerce sous le nom de « Gelwhite LV »;

f. Une bentonite sodium de 0,074 mm vendue dans le commerce sous le nom de « Hi-Colloidal Bentonite ».

Chacune de ces argiles minérales fut délayée dans l'eau, comme le fut la bentonite de l'exemple 14 et on ajouta à chaque boue obtenue un excès d'hydroxyde d'ammonium liquide à un pH d'au moins 12,5.

Les mélanges furent agités, filtrés, lavés et séchés comme à l'exemple 14.

Les argiles minérales ammoniées obtenues furent broyées en particules d'au moins 0,074 mm en vue d'être utilisées dans cet exemple et elles ont été désignées de la façon suivante, pour simplifier :

- a. Ammonium « Colloidite »;
- b. Ammonium « Attagel »;
- c. Ammonium « Black Hills Bentonite »;
- d. Ammonium « Zonolite »;
- e. Ammonium « Gelwhite »;
- f. Ammonium « Hi-Colloidal Bentonite ».

Comme à l'exemple 14, 10 parties en poids de ces bentonites ammonium et leurs formes initiales furent mélangées séparément avec 100 parties en poids de la composition de résine époxy décrite à l'exemple 14.

A partir de chacun des 12 mélanges, on coula deux cubes de 5,08 × 5,08 × 5,08 cm, deux barres de 15,24 × 2,54 × 0,63 cm, plusieurs cylindres de 2,54 × 2,54 cm et une bande pour le temps de prise de 1,016 mm d'épaisseur.

On obtint les résultats suivants :

| Compositions contenant les argiles ammoniées suivantes : | Réduction du temps de prise comparé à la composition contenant les argiles minérales non ammoniées | Augmentation de la résistance à la compression comparée à la composition contenant les argiles minérales non ammoniées |
|---|---|--|
| | % | % |
| a. Ammonium « Colloidite » | 28,7 | 23,6 |
| b. Ammonium « Attagel » | 16,0 | 7,1 |
| c. Ammonium « Black Hills Bentonite » | 13,8 | 42,7 |
| d. Ammonium « Zonolite » | 9,0 | 20,9 |
| e. Ammonium « Gelwhite » | 11,1 | 19,9 |
| f. Ammonium « Hi-Colloidal Bentonite » | 18,1 | 8,4 |

Toutes compositions, qu'elles contiennent incorporées les argiles minérales ammoniées ou les argiles minérales initiales, montrèrent une résistance excellente aux acides organiques.

Les exemples donnés ci-dessus illustrent clairement les améliorations inattendues et non évidentes qui sont obtenues en utilisant la matière argileuse traitée par échange de cations ammonium de l'invention comparativement aux matières argileuses

contenant un métal alcalin ou alcalino-terreux.

Bien que les argiles contenant un métal alcalin ou alcalino-terreux montrent une excellente résistance aux acides organiques, les matières argileuses ammoniées montrent une amélioration inattendue de la réduction du temps de prise et de l'augmentation de la résistance à la compression, de même qu'elles montrent une résistance à l'attaque par les acides organiques.

L'invention, comme décrit et exposé dans les exemples précédents, crée un moyen de préparer des compositions de résine époxyde qui font prise à la température ambiante et qui ont une résistance améliorée à l'attaque par les acides, et qui durcissent en un temps sensiblement plus court et à un degré de dureté plus grand que les résines époxyde de type analogue.

Chaque composition de résine époxy de l'invention peut être utilisée avec un grand avantage pour les mortiers et les coulis de construction pour poser des carreaux et des briques et pour remplir des joints entre les carreaux, en particulier là où un adhésif à prise rapide qui fait prise aux environs de la température ambiante en une matière de liaison dure est désiré.

Les compositions de résine époxy de l'invention contiennent des durcisseurs amido-aminés qui font prise dans les milieux mouillés ou humides ou réellement sous l'eau, comme décrit ici. Lorsqu'elles sont employées comme adhésifs ou comme enduits, les compositions de l'invention se lient très bien aux surfaces métalliques ou non métalliques et sont particulièrement adaptées pour être employées lorsque les surfaces de liaison sont mouillées. En outre, ces compositions, avant d'avoir fait prise, peuvent être enlevées par nettoyage à l'eau, ce qui simplifie le travail d'enlèvement de la matière en excès des surfaces de travail et des outils.

Exemple 16. — Une fraction de résine et une fraction de durcisseur furent préparées en utilisant les formules suivantes :

| | Parties en poids |
|------------------------------------|------------------|
| Fraction de durcisseur : | |
| Silice..... | 85,50 |
| Agent de prise polyamido-aminé.... | 11,31 |
| Diéthylène-triamine..... | 0,35 |
| Carbone..... | 0,05 |
| Aérogel de silice..... | 2,79 |
| | 100,00 |
| Fraction de résine : | |
| Résine époxyde..... | 62,00 |
| Gel de pétrole..... | 1,83 |
| Résine polystyrène..... | 26,90 |
| Bisphénol A..... | 1,26 |
| Éther de phénylglycidyle..... | 6,01 |
| Ammonium bentonite..... | 42,00 |
| | 140,00 |

La résine polystyrène fut obtenue dans le commerce sous le nom de « Piccolastic A-5 » et est un polystyrène modifié par un hydrocarbure éthylénique, qui n'est pas réactif. L'agent de prise polyamido-aminé avait un poids équivalent d'environ

128 à 136 et fut obtenu dans le commerce sous le nom de « EM-308 ». La résine époxyde utilisée était l'éther de diglycidyle du type bisphénol A ayant un poids équivalent d'époxyde de 180 à 195 et une viscosité à 25 °C de 100 à 160 poises.

La bentonite ammonium fut préparée par l'addition d'ammoniaque à 28 % à une boue aqueuse d'une bentonite calcium très purifiée. La bentonite calcium était de la montmorillonite calcium, à environ 85 %, elle avait des dimensions de particules inférieures à 0,074 mm et donna une boue non gonflante. Le produit de réaction fut séché dans une étuve et broyé par un broyeur à marteau en particules d'environ 0,074 mm. La bentonite ammonium dans l'eau donna un pH de 9,0 et fut également non gonflante.

Des carreaux de pierre de 7,62 × 7,62 × 1,27 cm furent plongés dans l'eau et leurs surfaces furent laissées recouvertes de gouttes d'eau. Les fractions de durcisseur et de résine décrites ci-dessus furent mélangées dans le rapport de 3,33 parties en poids de durcisseur pour 1,40 partie en poids de résine et la composition obtenue fut appliquée directement à la surface mouillée d'un carreau. Un second carreau mouillé avec de l'eau fut placé sur le mélange époxy en sandwich afin qu'un bord du carreau fasse saillie. La partie saillante permit d'éprouver au cisaillement les structures en « sandwich ». Six échantillons semblables furent préparés et soumis à la prise pendant quatorze jours. Trois des échantillons de carreaux ayant subi la prise furent éprouvés par cisaillement pour déterminer la résistance de liaison. On mesura une résistance de liaison moyenne de 45,70 kg/cm².

Chacun des trois autres échantillons ayant subi la prise fut plongé dans des solutions d'acide acétique à 20 % et on laissa vieillir pendant quatorze jours supplémentaires. Les échantillons furent ensuite éprouvés au cisaillement pour déterminer la résistance de liaison et on obtint une valeur moyenne dépassant 35,15 kg/cm².

La composition de résine époxy avait effectivement et rapidement fait prise en présence d'eau, avait adhéré de façon satisfaisante aux surfaces mouillées et la détérioration due à l'immersion dans la solution d'acide organique fut négligeable.

Exemple 17. — L'exemple 16 fut renouvelé, excepté que, dans la préparation de la fraction de résine, on utilisa du blanc fixe à la place de la bentonite ammonium et dans les mêmes proportions. L'essai d'adhérence moyenne au cisaillement donna, comme résultat pour les échantillons ayant subi la prise, une valeur de 43,94 kg/cm². Après l'immersion dans la solution d'acide acétique à 20 %, la résistance de liaison au cisaillement fut inférieure à 2,81 kg/cm². Bien que la composition de résine époxy ait fait prise en présence d'eau et se soit liée aux surfaces mouillées, il y eut une détério-

ration due à l'exposition à la solution d'acide acétique ayant pour résultat l'altération de ses qualités adhésives.

Exemple 18. — On prépara une fraction de résine et une fraction de durcisseur de la façon suivante :

| | Parties en poids |
|--------------------------------------|------------------|
| Fraction de résine : | |
| Résine époxyde..... | 55,69 |
| Éther de phénylglycidyle..... | 5,30 |
| Bisphénol A..... | 1,11 |
| Argile minérale attapulgite..... | 37,90 |
| | 100,00 |
| Fraction de durcisseur : | |
| Silice (particules de 0,297 mm)..... | 78,67 |
| Résine polystyrène..... | 6,09 |
| Gel de pétrole..... | 1,00 |
| Agent de prise amido-aminé..... | 12,77 |
| Diéthylène-triamine..... | 0,31 |
| Aérogel de silice..... | 1,12 |
| | 100,00 |

La résine époxy est celle de l'exemple 16. La résine polystyrène est également celle décrite à l'exemple 16.

L'amido-amine employée dans cet exemple a un poids équivalent de 128, un indice d'amine de 437, une viscosité de 2 à 5 poises et fut obtenue dans le commerce sous le nom de « Lancaster A ».

L'argile minérale attapulgite est une argile en particules aciculaires très purifiée ayant un pH dans l'eau d'environ 9 et une grosseur de particules de moins de 0,074 mm.

Les fractions de durcisseur et de résine préparées comme décrit ci-dessus furent combinées dans un rapport de 3,33 parties en poids de fraction de durcisseur pour 1,00 partie de résine. La composition obtenue fut appliquée à une face de deux carreaux de pierre de 7,62 × 7,62 × 1,27 cm en une épaisseur d'environ 0,63 cm. Ces carreaux enduits furent plongés dans l'eau et abandonnés à la prise pendant sept jours. Au bout de cette période, ils furent trouvés durs et adhérent fermement l'un à l'autre bien qu'ils aient été exposés à un milieu aqueux pendant la période de prise.

Les deux carreaux enduits furent ensuite plongés dans une solution d'acide acétique à 20 % pendant une nouvelle période de quatorze jours. A la fin de cette période, il n'y eut pas de signe de détérioration ou de perte de la liaison.

La composition avait durci de façon satisfaisante sous l'eau et montra une excellente résistance à la solution d'acide acétique à 20 %.

Exemple 19. — On répéta l'exemple 18, à la différence qu'en préparant la fraction de résine, l'argile attapulgite fut remplacée par du blanc

fixe dans les mêmes proportions. Des carreaux enduits avec cette composition firent prises sous l'eau d'une façon tout aussi satisfaisante. Toutefois, l'exposition de l'enduit ayant fait prise à une solution d'acide acétique à 20 % pendant quatorze jours produisit un gonflement, une rupture et la perte de la liaison.

Exemple 20. — Une fraction de résine et une fraction de durcisseur furent préparées de la façon suivante :

| | Parties en poids |
|--------------------------|------------------|
| Fraction de résine : | |
| Résine époxyde..... | 28,9 |
| Bentonite ammonium..... | 19,1 |
| Dioxyde de titane..... | 14,3 |
| Résine polystyrène..... | 11,4 |
| Blanc fixe..... | 26,3 |
| | 100,0 |
| Fraction de durcisseur : | |
| Amido-amine..... | 28,0 |
| Diéthylène-triamine..... | 1,7 |
| Blanc fixe..... | 68,5 |
| Aérogel de silice..... | 1,8 |
| | 100,00 |

La résine époxy est celle de l'exemple 16, de même que la résine polystyrène.

L'amido-amine fut produite par la réaction de la résine liquide avec un excès de 100 % de tétraéthylène-pentamine à une température de 155 °C pendant environ deux heures.

Les deux fractions furent combinées dans un rapport de 2 (résine) à 1 (durcisseur) et la composition obtenue fut utilisée pour poser des carreaux de céramique sur un sol de béton mouillé. Une forte liaison fut obtenue malgré l'humidité de la surface sous-jacente.

Exemple 21. — La composition de l'exemple 20 fut utilisée pour jointoyer un panneau de 0,61 × 0,30 m qui avait été mouillé dans un courant d'eau. On obtint des joints durs et durables, bien que de l'eau fût présente dans les joints. Les joints, exposés à des jets répétés de solution d'acide acétique à 30 %, montrèrent une excellente résistance.

Exemple 22. — La composition de l'exemple 20 fut de nouveau préparée, mais en remplaçant la bentonite ammonium par du blanc fixe dans les mêmes proportions.

Cette composition fut utilisée de la même manière que celle de l'exemple 21. Elle fit prise également pour donner des joints durs et durables même en présence d'eau. Toutefois, par exposition à un jet de solution d'acide acétique à 30 %, les joints se ramollirent et furent en partie enlevés par le courant

d'acide. Une rupture et un gonflement se produisent dans diverses parties du panneau.

Les compositions de l'invention comportent la mise en présence d'une composition de résine époxy durcissable qui est constituée par une résine époxy et un agent de durcissement de résine époxy du type polyamido-aminé ayant un excès suffisant d'hydrogènes d'amide pour donner un indice d'amine d'au moins environ 250 (poids équivalent inférieur à 22,5) et de préférence d'au moins 400 (poids équivalent inférieur à environ 140) avec au moins 15 % en poids et de préférence au moins environ 50 % en poids par rapport au poids de résine époxy d'une argile minérale qui montre une capacité d'échange basique d'au moins 20 milli-équivalents de base échangeable par 100 g d'argile et contenant des cations tels que des métaux alcalins et alcalino-terreux, l'ammonium, y compris leurs mélanges. La gamme de travail typique pour une bonne résistance aux acides organiques chauds est comprise entre environ 50 % et 125 % en poids de l'argile minérale par rapport au poids de résine époxy dans la composition.

L'invention, comme décrit et exposé dans les exemples précédents, crée des moyens permettant de préparer des compositions de résine époxyde faisant prise à la température ambiante capables de faire prise en présence d'eau et possédant une meilleure résistance à l'attaque par les acides organiques. Ces compositions montrent, en outre,

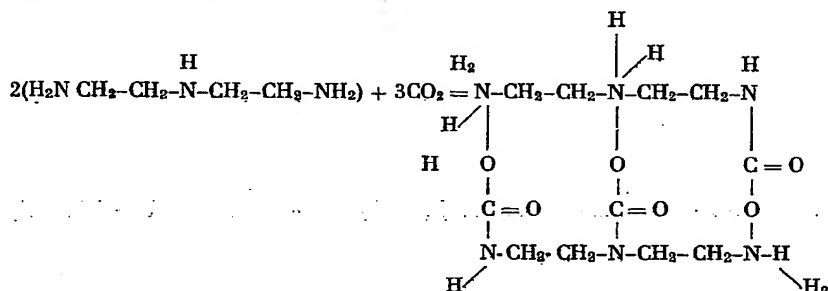
une absence totale de propriétés d'affaissement et de fluage pendant la prise. Ces propriétés réunies avec d'autres mentionnées ci-dessus suggèrent une large utilisation de ces compositions, par exemple pour la pose de briques et de carreaux, le revêtement de surfaces verticales, de même que de surfaces horizontales et acriciennes, la réparation de surfaces existantes, etc., en présence d'eau ou même sous l'eau.

Les exemples suivants illustrent le moyen de préparer les durcisseurs au carbamate. Ces durcisseurs peuvent être utilisés pour préparer des compositions de liaison unitaires dans lesquelles les durcisseurs sont activés par addition d'un liquide, tel que l'eau.

Durcisseur au carbamate A. — On fit barboter de l'anhydride carbonique absolument sec à travers 100 g de diéthylène-triamine liquide jusqu'à ce que la réaction exothermique soit terminée, comme indiqué par une baisse de température. Un solide circieux précipita et fut conservé dans un milieu sec où il montra une stabilité remarquable.

Par le procédé de titrage à l'acide, on détermina que 1,5 mole d'anhydride carbonique était nécessaire pour chaque mole de diéthylène-triamine pour produire un précipité solide circieux.

La réaction de la diéthylène-triamine avec l'anhydride carbonique semble se dérouler de la façon suivante :



Durcisseur au carbamate B. — On fit barboter de l'anhydride carbonique absolument sec à travers 100 g de N-suif-bis(aminopropyl)-amine liquide, produit vendu dans le commerce par la General Mills Corporation sous le nom de « XC-95 ». La réaction fut continuée jusqu'à ce qu'elle soit complète, comme mis en évidence par une chute de la température du mélange réactionnel. Un précipité solide circieux se forma et fut stable en l'absence d'humidité et en présence de résine époxy.

Durcisseur au carbamate C. — Dans cet exemple, on utilisa comme matière première un produit de condensation d'acide gras dimère avec des polyamines sous la forme liquide, fournies par la General Mills Corporation sous le nom de « Versamid 125 ». On fit barboter de l'anhydride carbonique abso-

lument sec à travers 100 g de « Versamid 125 » liquide jusqu'à ce que la réaction soit complète, comme mis en évidence par une chute de température du mélange réactionnel. Le solide circieux formé fut séparé du mélange réactionnel par filtration et séchage. Il fut stable en l'absence d'eau et en présence de résine époxy.

Durcisseur au carbamate D. — A 1 000 g d'une amido-amine vendue dans le commerce par la Thiokol Chemical Company sous le nom de « EM-308 », on ajouta un excès d'anhydride carbonique anhydre solide broyé sous une agitation mécanique énergique. La masse, qui se solidifia rapidement, fut broyée par malaxage mécanique en une poudre fine. Le mélange fut continué et la masse fut protégée de l'humidité jusqu'à ce que tout l'excès

d'anhydride carbonique se voit volatilisé. Le produit était une poudre couleur de tan jaunâtre extrêmement stable en l'absence d'eau et en présence de résines époxyde liquides.

Le titrage à l'acide des carbamates définis ci-dessus après décomposition dans l'eau montra qu'une mole d'anhydride carbonique avait été nécessaire pour chaque fois deux groupements amino disponibles dans l'amido-amine liquide. Ceci concorde avec la formule donnée ci-dessus.

Durcisseur au carbamate E. — De l'anhydride carbonique anhydre solide broyé anhydre fut ajouté à 1 000 g d'un co-réactif époxy vendu par la General Mills Corporation sous le nom de « XR-2000 ». Il s'agit d'un composé ayant un indice d'amine de 580 à 620 et une viscosité de 20 à 35 poises à 25 °C. Là encore, on obtint un produit solide en poudre sans utiliser de solvants étrangers, et ce produit montra également une bonne stabilité sous des conditions anhydres.

D'autres procédés de préparation peuvent être utilisés et des charges de différents types peuvent également être incorporées pour diverses raisons dans l'amine liquide mentionnée ci-dessus avant la réaction avec l'anhydride carbonique.

Pour former la composition de résine époxy de l'invention, on mélange une quantité suffisante de résine époxy pour assurer l'obtention d'un durcissement correct de la résine. La quantité de durcisseur mélangée avec la résine époxy est capable de subir certaines variations. En général, elle varie d'environ 5 à 200 % en poids par rapport au poids de la résine époxy, et elle va de préférence d'environ 50 à 100 % en poids de la résine époxy et, suivant la résine époxy et les durcisseurs aminés employés en particulier, on peut utiliser à peu près les proportions stoechiométriques.

Les résines époxyde pouvant être utilisées avantageusement dans la préparation des compositions de l'invention peuvent contenir entre environ 0,20 et 15 fois, et de préférence entre environ 0,5 et 12 fois le poids de résine époxy, d'une matière solide finement divisée.

Les matières solides inertes finement divisées appropriées pouvant être utilisées avec les résines époxy comprennent les charges, telles que l'amiant, l'albâtre, la silice, le mica, la poudre de silex, le quartz, la cryolite, le sulfate de calcium, le ciment de Portland, le calcaire, l'alumine atomisée, les barytes, le talc, la pyrophyllite, la terre de diatomées, et les autres matières analogues. De même, on peut mentionner les pigments tels que le dioxyde de titane, le rouge de cadmium, le noir de carbone, la poudre d'aluminium, etc.

D'autres colorants appropriés peuvent être ajoutés à la résine époxy, si on le désire. Des exemples de ces colorants comprennent le rouge fixe national, le vert de condensation Calco A. Y., le bleu de

condensation Calco, le brun Bismark, le bleu laque (13 % de bleu Ponsal, 10 % d'hydrate d'aluminium, 77 % de blanc fixe), le « Krebs BP-179-D », le bleu laque « Krebs BP-258-D », le « Lithol Tower », le jaune de chrome, le bleu de fer, le bleu milari, le vert Monastral, le brun « Toner », le vert de chrome, l'orangé de chrome, les oxydes rouges de fer, la poudre d'aluminium et les agents d'aplatissement tels que la silice de diatomées et l'aérogel de silice. Les matières colorantes doivent être choisies, toutefois, de manière à être inertes vis-à-vis des résines époxy et des autres ingrédients à la température atmosphérique car, autrement, ceci pourrait provoquer une stabilité au stockage médiocre et affecter également le maintien du pouvoir adhésif.

Les matières solides inertes finement divisées pouvant être utilisées avantageusement peuvent avoir des dimensions de particules moyennes comprises entre environ 0,42 et 0,030 mm. Les dimensions exactes des particules de matières solides inertes finement divisées dépendent de l'application particulière des compositions.

En plus des matières solides finement divisées, on peut ajouter une grande variété de modificateurs résineux aux compositions de résines époxy décrits ici. Parmi eux, on peut mentionner les résines phénoliques, telles que les résines aniline-formaldéhyde, les résines urées, telles que les résines urée-formaldéhyde, les résines mélamines, telles que les résines mélamine-formaldéhyde, les résines polyesters, telles que celles produites à partir de polyacides et d'alcools polyhydroxyliques et qui contiennent des groupements carboxyliques libres et/ou des groupements hydroxyles aliphatiques libres capables de réagir avec les résines époxy, les résines vinyliques telles que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène et les résines analogues, et le polystyrène. Les modificateurs résineux peuvent varier d'environ 1 à environ 100 % en poids ou davantage, par rapport au poids de résine époxy.

Lorsque les résines époxy sont liquides, elles sont de préférence absorbées ou autrement supportées sur des matières ou charges inertes pour produire une composition entièrement en poudre. Comme exemple de ces matières inertes, on peut mentionner le silicate de zirconium, l'aérogel de silice, le blanc fixe, le talc, la pyrophyllite, la terre de diatomées et les autres matières inertes analogues. Les supports des résines époxy sont de préférence dans un état de fine subdivision, et ils ont de grands pouvoirs couvrants. De bons résultats sont également obtenus lorsque des agrégats ou des pigments tels que du sable, du bioxyde de titane, de l'oxyde de baryum et des substances analogues sont utilisés en combinaison avec ces charges.

Le silicate de zirconium ou l'aérogel de silice et le bioxyde de titane ou le sable sont particulièrement

rement appropriés comme support ou pigment en combinaison pour la résine époxy de l'invention. Ces matières en combinaison assurent la disponibilité d'une grande surface pour le contact des résines époxy et de l'amine lorsqu'elle est libérée du durcisseur au carbamate.

Les résines époxyde liquides décrites ici, par mélange avec les matières inertes et les agrégats et absorption sur ces substances, peuvent être rendues sensiblement anhydres et peuvent être mélangées à sec avec le durcisseur au carbamate qui est habituellement un solide cristallin. Étant donné que certains carbamates précipitent sous la forme d'une huile, il peut être nécessaire avec de telles matières d'adsorber l'huile de carbamate sur une charge ou un agrégat en vue d'obtenir des mélanges entièrement en poudre. Les mélanges sont relativement uniformes et, par conséquent, peuvent être préparés de telle manière que toute partie puisse être éliminée de l'ensemble tout en maintenant encore la proportion de résine époxy et de durcisseur d'amine qui était initialement déterminée comme la proportion la mieux appropriée pour les ingrédients particuliers utilisés dans la préparation de la composition sèche.

Dans la préparation des compositions liantes de résine époxy, on ajoute suffisamment de durcisseur au carbamate sous la forme décrite à la composition de résine époxy pour assurer que, par activation, on obtienne un durcissement correct. De préférence, le durcisseur et la résine époxy sont présents dans les compositions anhydres dans les proportions stoechiométriques. Suivant la nature de la composition adhésive, on peut toutefois utiliser naturellement des quantités plus grandes ou plus faibles de durcisseur.

Lorsque de l'eau est ajoutée aux compositions pour les rendre actives, c'est-à-dire pour déclencher et provoquer la polymérisation, l'eau décompose le carbamate pour dégager l'amine libre et l'anhydride carbonique, de manière à rendre l'amine libre disponible pour la réaction et le durcissement de la résine époxy. On ajoute une quantité d'eau comprise entre environ 5 et 30 % en poids par rapport au poids de la composition entière pour décomposer le carbamate et pour former une composition prête à l'emploi. En l'absence d'humidité, les compositions unitaires sont extrêmement stables.

Le mode de mise en œuvre de l'invention ressort des exemples décrits ci-après :

Exemple 23. — Des compositions de résine époxyde s'écoulant librement furent préparées à partir des matières suivantes, en mélangeant une résine époxyde liquide avec les charges anhydres finement divisées énumérées ci-après :

Composition A :

350 parties en poids de Wollastonite;
150 parties en poids de blanc fixe;
250 parties en poids de bioxyde de titane;
750 parties en poids de silice fine (0,044 mm);
200 parties en poids de résine époxyde.

Composition B :

350 parties en poids de Wollastonite;
150 parties en poids de bentonite;
250 parties en poids de bioxyde de titane;
750 parties en poids de silice fine (0,044 mm);
200 parties en poids de résine époxyde.

La résine époxyde utilisée était le bisphénol du type acétonique et représentait le produit de réaction de l'épichlorhydrine et du bisphénol A ayant une viscosité d'environ 13 000 centipoises à 20 °C et un poids équivalent d'époxyde d'environ 185 g.

La bentonite utilisée dans la composition B était une argile contenant de la montmorillonite calcium, essentiellement exempte de grès, avec une grosseur des particules inférieure à 0,074 mm. L'argile minérale était une montmorillonite calcium à 85 % vendue dans le commerce sous le nom de « Montax 200 ». Le blanc fixe était une charge minérale inerte, le sulfate de baryum.

A 300 g de composition A, on ajoute 20 g de durcisseur au carbamate D et 10 g d'oxyde de magnésium. Ceci produisit une composition de résine époxyde unitaire s'écoulant librement qui, lorsqu'elle est protégée de l'humidité et de la chaleur excessive, montre une stabilité extrêmement bonne bien qu'il existe un contact physique intime entre le durcisseur et la résine époxyde.

De même, à 300 g de composition B, on ajouta 20 g de durcisseur au carbamate D et 10 g d'oxyde de magnésium. Ceci produisit également une composition de résine époxyde unitaire stable s'écoulant librement.

La composition époxyde unitaire préparée à partir de la composition A nécessite 15 % en poids de la masse d'eau entière pour déclencher la réactivité de l'amine libérée du carbamate, avec la résine époxyde. A partir de la pâte obtenue, on coula des cylindres de 2,54 × 2,54 cm qu'on abandonna à la prise pendant sept jours.

De la même façon, la composition époxyde unitaire préparée à partir de la composition B nécessite 15 % en poids d'eau pour déclencher la réaction de l'amine libérée avec la résine époxyde. Là encore, on coula plusieurs cylindres de 2,54 × 2,54 cm à partir de la pâte obtenue et on les abandonna à la prise pendant sept jours.

Après la prise pendant sept jours, deux cylindres de chacune des compositions définies ci-dessus

furent exposés à une solution d'acide lactique à 20 % et deux cylindres de chacune furent exposés à une solution d'acide acétique à 20 %.

En moins de sept jours, les cylindres coulés à partir de la composition de résine époxyde préparée conformément à la composition A subirent une érosion sévère avec formation d'écailles, tandis que les cylindres coulés à partir de la composition de résine époxyde conforme à la composition B furent étonnamment intacts, sans signe visible d'érosion ou d'attaque.

Exemple 24. — Des compositions de résine époxyde unitaires destinées à être utilisées dans cet exemple furent préparées de la façon suivante :

Composition C :

350 parties en poids de Wollastonite;
150 parties en poids d'argile attapulgite;
250 parties en poids de bioxyde de titane;
750 parties en poids de silice fine (au moins 0,074 mm);
200 parties en poids de résine époxyde;
100 parties en poids de durcisseur au carbonate D;
50 parties en poids d'oxyde de magnésium;

Composition D :

350 parties en poids de Wollastonite;
150 parties en poids de bentonite;
250 parties en poids de bioxyde de titane;
750 parties en poids de silice fine (au moins 0,074 mm);
200 parties en poids de résine époxyde;
100 parties en poids de durcisseur au carbonate D;
50 parties en poids d'oxyde de magnésium.

Composition E :

350 parties en poids de Wollastonite;
150 parties en poids de vermiculite;
250 parties en poids de bioxyde de titane;
750 parties en poids de silice fine (au moins 0,074 mm);
200 parties en poids de résine époxyde;
100 parties en poids de durcisseur au carbonate D;
50 parties en poids d'oxyde de magnésium.

Composition F :

350 parties en poids de Wollastonite;
150 parties en poids de blanc fixe;
250 parties en poids de bioxyde de titane;
750 parties en poids de silice fine (au moins 0,074 mm);
200 parties en poids de résine époxyde;
100 parties en poids de durcisseur au carbonate D;
50 parties en poids d'oxyde de magnésium;

La résine époxyde utilisée dans ces compositions est celle de l'exemple 23.

L'attapulgite minérale utilisée dans la composition C était une substance en particules aciculaires d'une moyenne de 0,12 micron, ayant un pH de 7,5 à 9,0 et un pouvoir couvrant de 200 à 220 m²/g. Elle fut obtenue sous le nom de « Attagel 30 ».

La bentonite minérale utilisée dans la composition D était une argile bentonite blanche italienne très gélifiable du type de la montmorillonite sodium. L'argile avait un pouvoir gonflant de 41 cm³ dans l'eau, un pH égal à 10 et contenait 85 % de montmorillonite.

La vermiculite minérale de la composition E était une vermiculite expansée broyée en fines particules.

Les compositions définies ci-dessus furent toutes des compositions de résine époxyde unitaires s'écoulant librement qui montrèrent une excellente stabilité en l'absence d'humidité et de chaleur.

Par addition de 25 % d'eau, la composition A se liquéfia et fut transformée par malaxage en une pâte blanche uniforme. Le mélange obtenu fut utilisé pour couler des cylindres de 2,54 × 2,54 cm. Le mélange se révéla être également un adhésif très satisfaisant pour lier des carreaux de céramique à un sol de ciment existant. La matière se durcit pour former une liaison résistante correcte entre les carreaux de céramique et le sol de ciment en une période d'environ vingt-cinq à trente heures.

De la même façon, les compositions D, E et F furent liquéfiées par des additions de 25 % d'eau par rapport à leurs poids totaux. Chacune donna des pâtes homogènes par malaxage. Là encore, on coula chaque composition.

Les cylindres des compositions C, D, E et F furent abandonnés à la prise pendant quatorze jours. Au bout de cette période, un cylindre de chaque composition fut exposé aux solutions suivantes :

Acide acétique à 10 %;
Acide acétique à 20 %;
Acide acétique à 30 %;
Acide lactique à 10 %;
Acide lactique à 20 %;
Acide lactique à 30 %;
Acide citrique à 10 %;
Acide citrique à 20 %;
Acide citrique à 30 %.

Au bout de deux jours, tous les cylindres de la composition F exposés aux solutions à 30 % avaient subi un fort écaillage. Aucune des compositions contenant des substances minérales ne présenta de signes d'attaque.

Au bout de sept jours, tous les cylindres de la composition F furent visiblement détériorés. Seuls

les cylindres de la composition C qui furent exposés aux solutions à 30 % montrèrent une rupture légère due à une attaque chimique.

Exemple 25. — Les compositions de résine époxyde unitaires préparées à l'exemple 23 furent utilisées dans cet exemple.

Chaque composition (A et B) fut activée par l'addition d'eau et la pâte obtenue fut utilisée pour enduire des substrats de béton. Au bout de quatorze jours de prise sous les conditions ambiantes, chaque enduit fut soumis à diverses solutions liquides d'acides organiques. On laissa sécher lentement les solutions sur la surface en une période de huit heures. Cette période fut suivie d'un rinçage à l'eau et d'un séchage de seize heures. Le cycle fut répété pendant dix jours. A ce moment, chaque surface fut examinée et on trouva que la surface recouverte avec la composition B montrait des signes visibles de détérioration, tandis que la surface enduite avec la composition A était intacte et dure sans signes visibles de détérioration à ce stade.

Exemple 26. — Des compositions unitaires de résine époxyde destinées à être utilisées dans cet exemple furent préparées de la façon suivante :

Composition G :

100 parties en poids de résine époxyde;
66 parties en poids de bentonite;
15 parties en poids de durcisseur au carbamate A;
7,5 parties en poids d'oxyde de magnésium.

Composition H :

100 parties en poids de résine époxyde;
66 parties en poids de Wollastonite;
15 parties en poids de durcisseur au carbamate A;
7,5 parties en poids d'oxyde de magnésium.

La résine époxyde utilisée dans ces compositions était une résine liquide du bisphénol du type acétonique ayant une viscosité de 65 à 95 poises à 25 °C, une couleur Gardner maximale de 2 et un équivalent d'époxyde de 180 à 188. Elle fut obtenue sous le nom de « Epon 826 ».

La bentonite minérale utilisée dans la composition G était une bentonite ammonium du type non gonflant, bentonite très purifiée qui avait un pH de 9,5 dans l'eau et qui contenait environ 85 % de montmorillonite.

Ces deux compositions étaient des pâtes épaisses qui furent stables en l'absence d'humidité. Par addition de 10 % en poids des compositions d'eau, elles furent transformées en compositions adhésives visqueuses, mais pouvant être directement utilisées, appropriées toutes deux pour faire adhérer des carreaux ou des briques les uns aux autres.

Après la prise, la composition G montra une résistance supérieure par exposition à une solution

d'acide lactique 20 % par immersion constante, tandis que la composition H gonfla et devint molle en moins de quatorze jours.

Exemple 27. — Les compositions de résine A et B de l'exemple 23 furent utilisées dans cet exemple. Toutefois, à 300 g de chaque composition A et B, on ajouta 18 g de carbamate B à la place du carbamate D et 9 g d'oxyde de magnésium.

Comme dans l'exemple 23, les compositions de résine époxyde unitaires furent stables en l'absence d'humidité. Des échantillons coulés après liquéfaction à l'eau, après sept jours de prise, donnèrent des résultats analogues par immersion dans de l'acide acétique à 20 %.

Exemple 28. — Des résultats tout aussi bons furent obtenus avec des compositions de résine C, D et E de l'exemple 24 dans lesquelles le durcisseur au carbamate est le carbamate C au lieu du carbamate D.

La composition F ne contenant pas d'argile minérale, mais contenant le durcisseur au carbamate D, montra elle aussi une attaque précoce comparativement aux compositions C, D et E ci-dessus après immersion dans la solution d'acide de l'exemple 24.

Les compositions de l'invention impliquent la mise en présence d'une composition de résine époxy durcissable constituée sous une forme unitaire par une résine époxy, un agent de prise au carbamate pouvant être activé à l'eau et diverses charges, et d'au moins 15 % en poids et, de préférence, au moins environ 50 % en poids par rapport au poids de la résine époxy, d'une argile minérale qui montre une capacité d'échange basique d'au moins 20 milliéquivalents de base échangeable par 100 g d'argile et qui contient des cations tels que des métaux alcalins et alcalino-terreux, l'ammonium, ou leurs mélanges. Par addition d'eau, le carbamate est décomposé en libérant une amine polyfonctionnelle active et la composition fait prise à la température ambiante.

La résine époxyde et/ou les durcisseurs peuvent être des liquides ou des poudres s'écoulant librement. Lorsque la résine ou le durcisseur est un liquide, et qu'on désire des compositions en poudre s'écoulant librement, la résine ou le durcisseur liquide peut être absorbé sur un support inerte solide finement divisé approprié, par exemple de la silice, un aérogel de silice ou une autre substance analogue finement divisée.

Indépendamment de ce que les compositions sont liquides ou solides, les argiles peuvent être mélangées avec la portion de résine, la portion de durcisseur ou les portions mélangées de résine et de durcisseur.

Les compositions de résine époxy de l'invention se lient de façon extrêmement correcte avec presque tous les substrats et peuvent être utilisées comme

revêtements, films, adhésifs et matières d'ornementation.

Les compositions et les procédés de l'invention sont particulièrement utiles dans la préparation de compositions liantes, qui peuvent être utilisées pour poser des carreaux, et en particulier comme composition liante adhésive et/ou comme matière de revêtement protectrice qui peut être employée dans des milieux acides.

Les compositions de résine époxy de l'invention peuvent être utilisées avantageusement comme mortiers de construction et coulis pour poser des carreaux et des tuiles, et pour remplir les joints entre les carreaux. Lorsqu'elles sont utilisées à cette fin, les compositions de résine époxy forment un joint dur de bonne adhérence, qui résiste à de nombreux agents chimiques y compris les acides organiques.

L'invention n'est pas limitée aux formes et exemples de mise en œuvre décrits en détails, car diverses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

I. Une nouvelle composition de matière, remarquable notamment par les caractéristiques suivantes, considérées séparément ou en combinaisons :

1° La composition contient :

a. Une résine époxy ayant au moins deux groupements $\begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---C---C---} \end{array}$ par molécule et

b. Une argile minérale contenant un cation, cette argile minérale montrant une capacité d'échange basique d'au moins 20, l'argile étant présente en une quantité d'au moins 15 % en poids par rapport au poids de résine époxy.

2° L'argile minérale a un pH d'au moins environ 6,5.

3° L'argile minérale a un cation échangeable qui est choisi dans la classe comprenant les cations de métaux alcalins et alcalino-terreux, l'ion ammonium et leurs mélanges.

4° La quantité d'argile minérale contenant des cations est d'au moins environ 50 % en poids par rapport au poids de résine époxy.

5° La composition contient un agent de prise aminé polyfonctionnel pour la résine époxy.

6° La composition de résine époxy résistant aux acides organiques, durcie avec une amine polyfonctionnelle, contient comme ingrédient conférant la résistance aux acides organiques au moins environ 15 % en poids, par rapport au poids de résine époxy, d'une argile minérale contenant un cation montrant une capacité d'échange basique d'au moins 20.

7° La composition de résine époxy résistant aux

acides organiques fait prise à la température ambiante.

8° La composition est le produit obtenu en faisant réagir :

a. Une composition de résine époxy contenant une résine époxy ayant au moins deux groupe-

ments $\begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---C---C---} \end{array}$ par molécule et au moins envi-

ron 15 % en poids, par rapport au poids de résine époxy, d'une argile minérale contenant un cation qui montre une capacité d'échange basique d'au moins 20; et

b. Un agent de prise aminé polyfonctionnel capable d'entrer en réaction de réticulation avec la résine époxy.

9° L'argile minérale contenant un cation est choisie dans la classe comprenant la montmorillonite, l'attapulgitite, la vermiculite, l'hectorite, la saponite, l'illite et la zéolite.

10° La composition contient une montmorillonite minérale présente en une quantité d'au moins 20 % en poids par rapport au poids de résine époxy.

11° La montmorillonite minérale a un pH d'au moins environ 6,5.

12° La montmorillonite a un cation échangeable qui est choisi dans la classe comprenant les cations de métaux alcalins et alcalino-terreux, l'ammonium et leurs mélanges.

13° La montmorillonite représente au moins environ 50 % en poids par rapport au poids de résine époxy.

14° La composition contient comme ingrédient conférant la résistance aux acides organiques, au moins environ 20 % en poids par rapport au poids de résine époxy d'une montmorillonite minérale.

15° La composition contient :

a. Une résine époxy ayant au moins deux groupements époxy $\begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---C---C---} \end{array}$ fonctionnels capables

d'entrer en réaction de réticulation avec les groupements d'azote d'amine d'un durcisseur aminé de résine époxy;

b. Un durcisseur de résine époxy constitué par un composé aminé polyfonctionnel; et

c. Une argile minérale traitée par échange avec des ions ammonium.

16° L'argile minérale possède des cations échangeables qui ont été échangés contre la cation ammonium et ce cation ammonium constitue de 50 à 100 % des cations échangeables.

17° L'argile minérale est une bentonite.

18° L'argile minérale constitue d'au moins 10 à 50 % en poids de la composition par rapport au poids de résine époxy.

19° L'argile montre une capacité d'échange basique d'au moins 15;

20° Les cations ammonium de l'argile constituent de 90 à 100 % des cations échangeables.

21° La composition contient une quantité d'argile minérale traitée par échange d'ammonium suffisante pour conférer la résistance aux acides.

22° La composition est liquide.

23° La composition est une poudre sèche.

24° La composition contient :

a. Une résine époxy;

b. Un agent de prise choisi dans la classe comprenant les polyamines, les amido-amines, les polyamido-amines, les polyamides et leurs mélanges; et

c. Une argile minérale contenant un cation, cette argile montrant une capacité d'échange basique d'au moins 20 et étant présente en une quantité d'au moins 15 % en poids par rapport au poids de la résine époxy, la composition produisant un adhésif résineux qui peut être nettoyé à l'eau et qui est capable de faire prise en un solide dur, adhésif, à la température ambiante, en présence d'eau, et qui montre une résistance aux acides organiques améliorée.

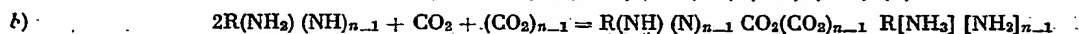
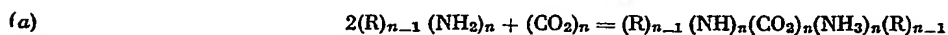
25° Le durcisseur de résine époxy est un carbamate d'une amine polyfonctionnelle.

26° La composition contient un accélérateur choisi parmi les oxydes des métaux alcalins.

27° Le carbamate d'amine polyfonctionnelle est un produit de réaction de l'anhydride carbonique et d'une amine polyfonctionnelle.

28° Le carbamate est le produit de réaction de l'anhydride carbonique et d'un composé choisi parmi les amines, les polyamines, les amides, les polyamides, les amido-amines et les polyamido-amines.

29° Les carbamates réagissent avec l'eau pour



dans lesquelles n est un nombre entier au moins égal à 2, R pouvant être un hydrocarbure aliphatique, une amine, une polyamine, un amide, un polyamide, une amido-amine et une polyamido-amine.

35° L'argile minérale en solution aqueuse a un pH d'au moins 6,5.

II. Un procédé pour conférer la résistance aux acides organiques à des compositions de résine époxy durcies à la température ambiante suivant le paragraphe I, caractérisé par les particularités suivantes, prises ensemble ou séparément :

36° Le procédé consiste à introduire dans la composition de résine époxy une quantité d'une argile minérale contenant un cation montrant une capacité d'échange basique d'au moins 20 qui est suffisante pour conférer le degré désiré de résistance aux acides organiques.

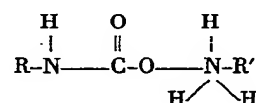
37° Pour augmenter la résistance aux acides

libérer une amine polyfonctionnelle active qui réagit avec la résine époxy pour former une résine époxy durcie.

30° La composition liante anhydre de résine époxy conçue pour durcir à la température ambiante contient un activateur pour le durcisseur de résine époxy, cet activateur étant l'eau.

31° Une quantité d'eau suffisante est ajoutée pour décomposer le carbamate et dégager l'amine polyfonctionnelle pour obtenir une composition prête à l'emploi.

32° La composition unitaire stable de liaison et de revêtement adhésive à base de résine époxy activable à l'eau conçue pour être durcie à la température ambiante contient un agent durcisseur de résine époxy qui est un carbamate d'une amine polyfonctionnelle, lequel carbamate est représenté par la formule générale :



dans laquelle R et R' sont des radicaux choisis dans le groupe comprenant l'hydrogène, les amines, les polyamines, les amides, les polyamides, les amido-amines, les polyamido-amines, R et R' pouvant être semblables ou différents et l'un d'eux seulement pouvant être un hydrogène.

33° La résine époxy est le produit de réaction d'un bisphénol polyhydroxylique alcoylique et d'un alcoylépoxyde.

34° Le carbamate est le produit de l'une des réactions suivantes :

organiques d'une résine époxy ayant fait prise, le procédé consiste à prévoir des argiles minérales montrant des capacités d'échange basique d'au moins 20 dans la composition de résine époxy durcissable.

38° Le procédé consiste à ajouter à la composition de résine époxy durcissable de la montmorillonite minérale.

III. Un procédé de préparation d'une composition de résine époxy résistant aux acides organiques, comportant les caractéristiques suivantes, prises séparément ou ensemble :

39° Le procédé consiste :

a. A traiter une argile minérale contenant des cations échangeables avec de l'ammoniaque pour remplacer au moins une partie des cations échangeables avec l'ion ammonium ; et

b. A mélanger l'argile minérale traitée par échange

d'ions ammonium avec une résine époxy et un agent de durcissement de cette résine.

40° L'échange d'ammonium est effectué par contact de l'argile minérale avec une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium.

41° L'échange d'ammonium est effectué en faisant passer de l'ammoniac gazeux à travers l'argile minérale pendant une période de temps suffisante pour échanger les cations d'ammonium contre d'autres cations.

42° Le procédé consiste à former un durcisseur de résine époxy stable, à mélanger intimement ce durcisseur avec une résine époxy, à ajouter une argile minérale et à décomposer le durcisseur au carbamate pour libérer un durcisseur aminé polyfonctionnel réactif.

43° Le carbamate est décomposé par addition d'eau à la composition, dégagement d'anhydride carbonique et libération du durcisseur aminé polyfonctionnel.

IV. Un procédé pour lier des matériaux utilisant la composition du paragraphe I, remarquable par les particularités suivantes, prises individuellement ou en combinaisons :

44° Le procédé consiste à préparer une composition liante adhésive d'un mélange intime de résine époxy et de durcisseur de cette résine, à enduire la surface des matériaux devant être assemblés avec cette composition adhésive, à placer les matériaux sur les surfaces recouvertes d'adhésif et à permettre à l'adhésif de durcir.

45° Pour poser des carreaux sur un substrat, le procédé consiste à préparer la composition liante adhésive, à recouvrir le substrat avec cette composition, à poser les carreaux dans la couche et à laisser l'adhésif faire prise.

46° Pour poser des carreaux sur des substrats humides ou mouillés, le procédé consiste à faire adhérer plusieurs carreaux au substrat avec des joints ouverts entre les carreaux unitaires, à jointoyer les espaces entre les carreaux avec la composition adhésive et à retirer l'excès de matière des surfaces des carreaux par nettoyage à l'eau.

47° Pour enduire des substrats humides avec des compositions résistant aux acides organiques, le procédé consiste à appliquer directement au substrat la composition sous sa forme donnant un adhésif résineux pouvant être nettoyé à l'eau, puis on laisse la composition faire prise à la température ambiante en un solide dur résistant aux agents chimiques en présence d'eau.

48° Pour poser des carreaux sur un substrat, le procédé consiste à préparer un mortier en ajoutant d'environ 5 à 30 % en poids d'eau par rapport au poids de mortier sec de composition unitaire en poudre sèche, à couvrir le substrat avec un lit de mortier, à poser les carreaux dans le lit et à laisser le mortier faire prise.

49° Pour jointoyer des carreaux, le procédé consiste à préparer un coulis adhésif en ajoutant de 5 à 30 % d'eau en poids par rapport au poids de composition en poudre sèche à cette composition, à préparer un assemblage de carreaux céramiques placés bord à bord à distance, à remplir les espaces entre les carreaux avec la composition de coulis adhésive et à laisser le coulis se durcir.

Société dite : TILE COUNCIL OF AMERICA INC.

Par procuration :

Cabinet MADEUF

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)